JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
Volume 54, Issue 4, April 2026

燃料化学学报(中英文)
Journal of Fuel Chemistry and Technology

Cite this article as: J Fuel Chem Technol, 2026, 54, 20250287

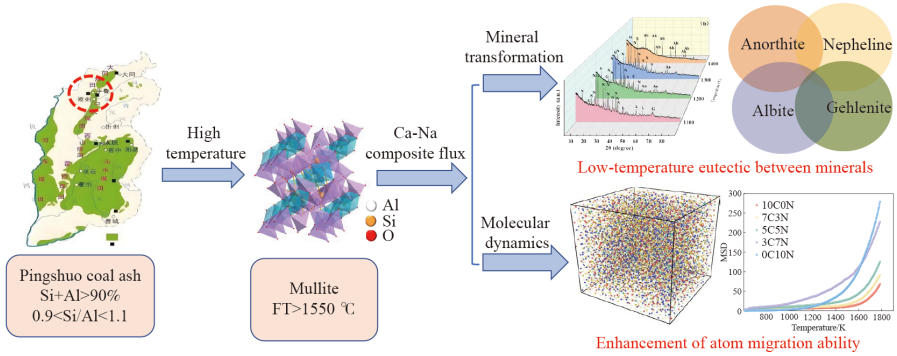
RESEARCH PAPER

钙钠复合助熔剂对平朔高灰熔点煤灰熔融特性和矿物质演化的影响

张琪慧[1,2]，高龙飞[1,*]，郭振兴[1]，孔令学[1,*]，李怀柱[1]，曹　炀[3]，王　坤[3]，
白　进[1]，白宗庆[1]，李　文[1]

（1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤炭高效低碳利用全国重点实验室，山西 太原 030001；2. 中国科学院大学，北京 100049；
3. 中煤平朔集团有限公司，山西 朔州 036000）

摘　要：本论文研究了钙钠复合助剂对平朔高灰熔点煤灰熔融特性的影响，利用 X 射线衍射（XRD）、FactSage 等手段分析了高温下矿物质的演化行为，并结合分子动力学模拟从微观层面揭示了钙钠复合助熔剂对熔融机制的影响。结果表明，平朔煤灰的硅铝比（Si/Al）接近 1.0，硅铝总量接近 90%。添加 20% 的钙钠复合助熔剂后煤灰的熔融温度均低于添加等量 CaO、Na_2O 的熔融温度，说明钙钠复合对煤灰熔融特性的影响存在协同作用。当钙钠比（CaO/Na_2O）为 3∶7，平朔煤灰的流动温度最低，分别降至 1377 和 1279 ℃。高温下石英与 Na_2O、CaO 反应生成霞石、钠长石、钙黄长石等低熔点矿物，抑制莫来石的生成，而且形成低温共熔物。此外，由于 Na^+的扩散性高，破坏硅酸盐网络结构，诱导 Ca^{2+}优先配位$[AlO_4]^{5-}$，进一步破坏 Si-O-Si 网络。添加钙钠复合助熔剂显著增强了高温下煤灰中原子扩散能力，1600 K 以下的均方根位移（MSD）显著高于添加 CaO、Na_2O 的 MSD 值。



关键词：煤气化；平朔高灰熔点煤；钙钠复合助熔剂；煤灰熔融特性；矿物质演化
中图分类号：TQ54　　**文献标识码：**A

Effect of calcium-sodium composite flux on ash fusibility and mineral transformation of Pingshuo coal

ZHANG Qihui[1,2], GAO Longfei[1,*], GUO Zhenxing[1], KONG Lingxue[1,*], LI Huaizhu[1], CAO Yang[3], WANG Kun[3], BAI Jin[1], BAI Zongqing[1], LI Wen[1]

[1] State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;
[2] University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
[3] China Coal Pingshuo Group Co., Ltd., Shuozhou 036000, China

Abstract: In this paper, we investigated the effect of calcium-sodium composite flux on the ash fusibility of Pingshuo coal with high ash fusion temperatures. X-ray diffraction (XRD) and FactSage were used to analyze the mineral transformation behavior at high temperature. Combined with molecular dynamics simulations, the effect of calcium-sodium composite flux on the melting mechanism was revealed at the molecular level. The results showed that the silicon-aluminum ratio (Si/Al mass ratio) of Pingshuo coal ash with high ash fusion

Received: 2025-10-15; Revised: 2025-11-07
Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (U23A20129, U23B20170, 22578470, 22508401), Joint Funding Project of Shanxi Basic Research Program (Lu'an) (202403011241007).
国家自然科学基金 (U23A20129, U23B20170, 22578470, 22508401) 和山西省基础研究计划联合资助项目（潞安）（202403011241007）资助
* Corresponding author.　Tel: 0351-4040289, Fax: 0351-4041153, E-mail: gaolongfei@sxicc.ac.cn, konglingxue@sxicc.ac.cn.
DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0029　CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0169　Associated Data DOI: 10.57760/sciencedb.j00124.00294

temperatures (AFTs) were approximately 1.0, with the total silicon-aluminum content (Si+Al, mass sum) about 90%. When the addition of calcium-sodium composite flux (CaO and Na_2O) was 20%, the AFTs of coal ash with the addition of calcium-sodium composite flux were lower than that with the addition of CaO and Na_2O, which demonstrates a synergistic effect of the calcium-sodium composite on the fusibility of Pingshuo coal ash. The FT of the two Pingshuo coal ash decreased to 1377 and 1279 ℃ when the calcium-sodium ratio of the composite flux was 3∶7. With the addition of calcium-sodium composite flux, quartz in coal ash reacted with Na_2O and CaO to form low melting point minerals such as nepheline, melilite, gehlenite, inhibiting the formation of mullite. The formation of low eutectic minerals occurred among anorthite, albite, nepheline and other minerals. Besides, the ordered structural was disrupted by the high diffusivity of Na^+, inducing the preferential coordination of Ca^{2+} with $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedra. As a result, the Si-O-Si network of coal ash at high temperatures was further broken. The addition of calcium-sodium composite flux significantly enhanced atomic diffusion capabilities within coal ash at high temperatures. The values of mean square displacement (MSD) were higher than those with the additions of Na_2O and CaO.

Key words: coal gasification; Pingshuo high-AFTs coal; calcium-sodium composite flux; ash fusibility; mineral transformation

能源是推动社会进步与经济增长的核心动力,中国能源资源呈现“富煤、贫油、少气”的显著特征[1]。作为全球最大的发展中国家和能源消费国,预测近十年中国煤炭在化石能源消费结构中的占比仍将维持在 50% 以上,不仅凸显了能源结构转型的长期性,而且反映了煤炭在国家能源安全中的战略地位[2]。实现煤炭资源的清洁高效利用,对中国的能源安全和促进经济社会的可持续发展具有双重战略意义[3]。煤气化是实现煤炭清洁高效利用的重要途径,是煤制油、氢及化学品的龙头技术[4−6]。气流床煤气化技术因其煤种适应性强、碳转化率高、有效气含量高及冷煤气效率高,已成为煤气化技术发展的主流方向[7−12]。气流床气化炉采用液态排渣,煤灰的熔融特性是决定气化炉操作温度窗口的重要参数,不仅是气化炉设计与运行的关键参数,而且是选择气化用煤和煤质调控的重要依据[13−15]。按照原料进料方式的不同,气流床气化炉包括水煤浆湿法进料和干煤粉进料两种[16]。水煤浆气化炉是将原料煤制为煤浆,再用泵送入气化炉,操作温度为 1350−1500 ℃;粉煤气化炉是用气体将煤粉带入气化炉,操作温度可达 1400−1700 ℃,不仅确保高灰熔点煤种的顺利排渣,同时提升气化效率。为了实现液态排渣,气流床气化炉要求排渣温度控制在煤灰流动温度(FT)以上 50−100 ℃,通常需要入炉气化原料灰的 FT 不高于 1380 ℃,以保证熔渣具有足够的流动性[17−18]。

中国煤炭资源中高灰熔点煤(FT>1400 ℃)占比达 57%,直接用于气流床气化时,易因煤灰流动性差,导致气化炉排渣困难,出现堵渣问题,影响气化炉的长周期稳定运行[19]。山西平朔地区煤炭资源蕴藏丰富,但主要为高灰熔点煤,极大限制了气流床气化炉的应用。煤灰的化学组成是影响其熔融特性的本质原因,决定了高温下煤灰的矿物质组成[20]。气流床气化炉内矿物质的演变直接制约熔渣的传热与流动[21]。高灰熔点煤灰的主要组成为 SiO_2 和 Al_2O_3,高温下生成莫来石、石英等高灰熔点矿物质,是煤灰 FT 高的根本原因。为了使高灰熔点煤满足气流床气化的要求,通常采用向煤中添加助熔剂的方式降低高灰熔点煤灰的熔融特征温度(AFTs),是工业中最常用和最成熟的方法[22]。煤灰化学组成中 CaO、MgO、Fe_2O_3、K_2O 和 Na_2O 可以起到助熔作用,其中,石灰石(主要成分为 CaO)是工业中最常用的助熔剂;Fe_2O_3 具有助熔效果,但添加量高时易形成单质铁;Na_2O 能够显著降低高灰熔点煤灰的熔融特征温度,且降低至相同温度时所需的添加量明显低于石灰石。目前,许多学者已对添加单一助熔剂降低煤灰熔融温度方面进行了研究。Sadriye 等[23]研究表明,煤灰中碱性组分(如 CaO、MgO)能够抑制酸性氧化物(如 Al_2O_3、SiO_2)的聚合倾向,其含量的增加起到降低煤灰熔融温度的作用。袁海平等[24]研究表明,Ca^{2+}的引入可有效抑制莫来石的生成,改变灰渣中矿物的种类,在高温时促进固相共熔,显著降低 AFTs。范浩杰等[25]发现,在煤中添加 MgO 促进镁堇青石($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)和镁橄榄石(Mg_2SiO_4)等低灰熔点镁铝硅酸盐矿物的形成,有效改善煤灰的熔融特性。弱还原性气氛条件下,煤灰中 Fe_2O_3 被还原为 FeO,易与 SiO_2、Al_2O_3 反应,形成低熔点矿物铁尖晶石($FeO·Al_2O_3$)、铁橄榄石($2FeO·SiO_2$)[26−28]。沈中杰等[29]发现,随着煤灰温度的上升,铁元素与莫来石等矿物组分发生反应,形成低熔点共晶化合物,引发部分矿物的熔融现象。随着 Na_2O 含量的增加,形成易熔矿物(如钠长石、霞石和共晶),高 SiO_2 和 Al_2O_3 含量煤灰的 AFTs显著降低[30−31]。王蓓蓓[32]指出,向高灰熔点煤中添加钙镁复合助熔剂,高温下生成钙长石($CaAl_2Si_2O_8$)与镁橄榄石(Mg_2SiO_4)发生低温共熔,显著降低 AFTs。此外,

硅铝比(Si/Al)是影响煤灰中矿物质转化及其熔融特性的关键因素。当 Si/Al 比小于 1.5 时,随着 Si/Al 比的增加,煤灰 AFTs 降低;较高 Si/Al 比时,AFTs 则趋于稳定或略有上升[33]。当煤灰的 SiO_2 含量高时,变形温度(DT)较低,但 FT 较高,导致低温条件下易发生沉积且黏性增强[34−35]。值得注意的是,高温气化条件下,煤灰中矿物质不仅发生熔融,而且相互反应生成低温共熔体,影响其熔融特性。Ge 等[36]研究了气流床气化条件下 CaO/Na_2O(质量比)对煤灰黏温特性的影响,发现当顺畅排渣时,添加钙钠复合助熔剂时,煤灰熔渣的黏度均低于添加 CaO、Na_2O 的黏度,且最适宜的比例为 6∶4,表明 CaO 和 Na_2O 对煤灰熔渣黏度的影响存在协同效应。高温气化条件下钙钠复合助熔剂对煤灰熔融特性的影响及与机理尚未有系统的研究。

本论文选取中煤集团平朔高灰熔点煤为研究对象,通过添加 CaO、Na_2CO_3 和钙钠复合助熔剂,考察了钙钠复合助熔剂对平朔煤灰熔融特性的影响,利用 X 射线衍射分析仪(XRD)、热力学软件 FactSage 计算分析了煤灰高温下矿物质组成的演化行为。同时,通过分子动力学计算探究了钙钠复合助熔剂协同影响煤灰熔融性的微观机制,考察了钙钠复合对高温下煤灰硅酸盐熔渣的结构和性质的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料和样品制备

选取中煤集团高灰熔点平朔煤 4#和 11#为研究对象,分别标记为 PS-4#和 PS-11#。根据中国国家标准 GB/T 31391—2015,对两种高灰熔点平朔煤进行工业分析和元素分析,结果见表 1。按照国家标准 GB/T 1574—2007 方法规定制取(815±10)℃的煤灰,并将其研磨至粒度小于 200 目,利用 X 荧光光谱仪(XRF)和煤灰熔融性测定仪测定两种平朔煤灰的化学组成和 AFTs,结果见表 2 和表 3。

表 1 平朔煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of PS coal

Sample	Proximate analysis w_{ad}/%				Ultimate analysis w_{daf}/%				
	M	*A*	*V*	FC	C	H	O*	N	S_t
PS-4#	3.24	32.89	23.36	40.51	77.72	5.06	15.36	1.30	0.56
PS-11#	2.14	40.25	26.53	31.08	74.54	5.87	14.40	1.16	4.03

ad: air dry basis; daf: dry and ash free basis; *M*: moisture; *A*: ash; *V*: volatile; FC: fixed carbon; C: carbon; H: hydrogen; O: oxygen; N: nitrogen; S_t: total sulfur; *: by difference.

表 2 平朔煤灰的化学组成

Table 2 Chemical compositions of PS coal

Sample	Content *w*/%									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	P_2O_5
PS-4#	45.33	48.38	1.93	0.36	0.38	0.13	1.82	0.32	0.23	0.29
PS-11#	48.08	41.49	5.61	1.77	0.32	0.65	1.04	0.50	0.16	0.1

表 3 平朔煤灰的 AFTs

Table 3 AFTs of PS coal

Sample	Temperature/℃			
	DT	ST	HT	FT
PS-4#	>1550	>1550	>1550	>1550
PS-11#	>1550	>1550	>1550	>1550

DT: Deformation temperature; ST: Softening temperature; HT: Hemisphere temperature; FT: Flow temperature.

根据表 1,两种平朔煤灰的主要化学组成为 SiO_2 和 Al_2O_3,硅铝总和(Si+Al)均超过 85%,分别为 93.71% 和 89.57%;Si/Al 比分别为 0.94 和 1.16,属于典型的高 Si+Al、低 Si/Al 比煤灰。气流床煤气化条件下,煤灰中 SiO_2 和 Al_2O_3 易发生反应生成莫来石,且莫来石的熔点为 1840 ℃,因此,平朔煤灰的 FT 均高于 1550 ℃,难以满足气流床气化炉的要求。

1.2 煤灰 AFTs 的测定

选用分析纯试剂 CaO、Na_2CO_3 为原料，按照 10∶0、7∶3、5∶5、3∶7、0∶10 的质量比配制钙钠复合助熔剂，分别标记为 10C0N、7C3N、5C5N、3C7N 和 0C10N。按照灰基为添加基准，向两种平朔煤灰中加入添加量为 10%、20%、30% 和 40% 的复合助熔剂，并利用球形研磨仪充分混匀。依据中国国家标准 GB/T219—2008 规定的方法，使用 5E-AFIII 自动灰熔点测定仪(长沙开元仪器有限公司)，测定混合煤灰在弱还原性气氛(V_{CO}∶V_{CO_2} = 6∶4)条件下的 AFTs，以 15 ℃/min 升温至 900 ℃，以 5 ℃/min 升温至 1550 ℃。根据升温过程中灰锥形态的变化，记录混合煤灰的 AFTs，即 DT、ST、HT 和 FT。

1.3 高温激冷渣的制备

为了获得高温气化条件下钙钠复合助熔剂对平朔煤灰中矿物质的影响，利用水平气氛管式炉，在弱还原性气氛条件下分别制备 1100、1200、1300 和 1400 ℃ 时混合煤灰的高温激冷灰渣。称取 1.0 g 混合煤灰均匀平铺于刚玉坩埚中，将其置于瓷舟中，分别推至 600 和 900 ℃ 的区域预热 20 s，最后推至恒温区，停留 10 min 后将样品迅速浸入冷水中进行激冷处理，以保留其在高温条件下的矿物相组成。预热目的：可有效防止刚玉坩埚因热冲击而发生破裂，并能够避免坩埚直接进入恒温区导致炉温产生显著波动，确保实验温度的稳定性。升温前用 CO 和 CO_2 的混合气体(V_{CO}∶V_{CO_2} = 6∶4)吹扫 10 min，确保炉管内充满弱还原性气氛。1200 ℃ 以下的升温速率为 10 ℃/min，1200 ℃ 以上以 5 ℃/min 的速率升温至 1200、1300 和 1400 ℃。

1.4 高温激冷灰渣矿物质组成分析

通过 X 射线衍射分析仪(X' pert3，荷兰 PANalytical)对混合煤灰制备高温激冷灰渣的矿物质组成进行分析。高温激冷灰渣经研磨处理至 200 目以下后，采用压片法制备测试样品。仪器测试参数设置如下：Cu 靶、管电压 40 kV、管电流 40 mA、扫描速率 4(°)/min，步长 0.02°，扫描衍射角为 5°−90° (2θ)，并通过 Highscore 软件进行矿物质组成分析。

1.5 热力学计算

利用 FactSage8.3 热力学计算软件中的 Equilib 模块，对多元多相反应体系的平衡态进行模拟计算。选用 Fact PS 与 FToxid 数据库，温度为 1000−1600 ℃，温度间隔为 50 ℃，压力为 1 atm，在弱还原气氛条件下(V_{CO}∶V_{CO_2} = 6∶4)，输入组分为 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、CaO、Na_2O，计算相平衡状态下的完全液相温度(T_{liq})和矿物质种类。

1.6 分子动力学模拟

本工作基于经典分子动力学的方法，从原子尺度研究了钙钠复合助剂对高温下煤灰硅酸盐熔渣的结构和性质变化。经典分子动力学计算使用 LAMMPS 软件完成，模拟体系中原子总数约为 10000[37]。为了模拟真实熔渣的无定形结构，将模拟原子随机放置于立方盒子中，初始速率分布满足高斯分布。密度设置为 2.7 g/cm^3[38−39]。在模拟过程中采用周期性边界条件，以消除边界影响并接近真实体系。模拟开始时，采用正则系综 (NVT) 在 3000 K 驰豫 200 ps，使体系中的原子完全混合，并消除局部构象，接着使体系快速降温至 300 K，以降温后的结构作为初始构型。换为恒温恒压系综 (NPT)，从 300 K 开始升温，以相对较慢的速率 1 K/ps 升温至 2000 K，在终温平衡 200 ps，计算平衡段的均方根位移等参数，并分析微观结构的变化，整个模拟过程的时间步长设置为 1 fs。以上所有计算过程均使用 Nose-Hoover 方法控制温度及压力，采用 Ewald 方法计算库伦相互作用力[40−41]。长程作用力和短程作用力的截断半径分别为 12.0 和 8.0 Å[42−43]。在模拟过程中分析了不同体系的径向分布函数和均方根位移等结构参数，数据分析使用了 Ovito、VMD 等软件[44−45]。经典分子动力学模拟力场使用 Born-Mayer-Huggins (BMH) 势函数[46]。BMH 势函数包含三部分，考虑了体系中原子间的长程库伦作用力、范德华力、短程排斥力。其函数形式如下所示：

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + A_{ij}\exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

式中：q 代表原子所带电荷量，i、j 代表不同的原子类型；A_{ij}、ρ_{ij} 和 C_{ij} 代表模拟中与能量有关的参数。势参数的设置是决定模拟成败的另一项关键，势参数通常是通过实验、量化计算和经验参数化等方式确定的，所以在设置势参数时一定要确保它适用于研究的问题。模拟所用的相关参数见表。计算过程中使用原子的有效电荷数，各原子间有效电荷数满足以下关系：

$$q_{Si} = \frac{4}{3}q_{Al} = 2q_O = 2q_{Ca} = 4q_{Na} \quad (2)$$

具体参数见表 4。

表 4　BMH 势函数参数[47]

Table 4　Parameter of BMH potential function[47]

Atom type	q/e	A/(kJ·mol^{-1})	ρ/Å	C/(Å^6·kJ·mol^{-1})
Al	1.4175	2753544	0.172	3336.26
Ca	0.945	15019679	0.178	4077.45
O	−0.945	870570	0.265	8210.17
Si	1.890	4853816	0.161	4467.07
Na	0.4725	11607588	0.170	0

为了从微观角度解释添加钙钠复合助熔剂后 CaO/Na_2O 对平朔煤灰熔融特性的作用机理, 设定模拟体系的化学组成: $(CaO+Na_2O)/(CaO+Na_2O+SiO_2+Al_2O_3)=20\%$, $Si/Al=0.9$, $SiO_2+Al_2O_3=80\%$。CaO/Na_2O 比例为 10∶0−0∶10, 体系的原子数如表 5 所示。

表 5　模拟体系的原子数

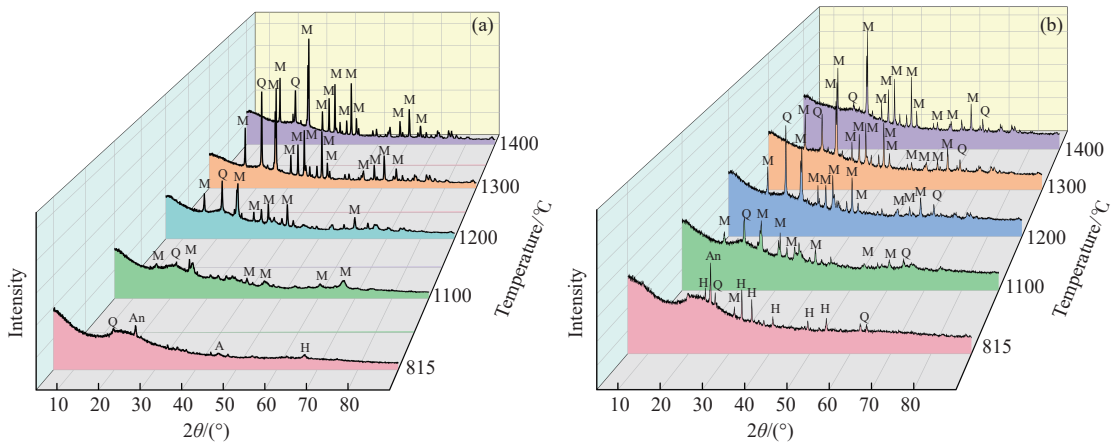
Table 5　Atomic number of the simulated system

CaO/Na_2O ratio	Atom number					
	Si	Al	O	Ca	Na	Si/Al
10∶0	1449	1886	6555	828	0	
7∶3	1449	1886	6532	575	460	
5∶5	1449	1886	6509	414	736	0.90
3∶7	1449	1886	6509	253	1058	
0∶10	1449	1886	6463	0	1472	

2　结果与讨论

2.1　平朔煤灰的矿物质组成

如图 1(a) 所示, 815 ℃ 时, 平朔 4#煤灰中的主要矿物质为石英(SiO_2)、硬石膏($CaSO_4$)、氧化铝(Al_2O_3)和赤铁矿(Fe_2O_3)。XRD 谱图中, 同种矿物质的含量与其衍射峰的强度成正比, 因此, 可用于说明同一种矿物质在不同条件下的含量变化。根据煤灰的灰成分分析(表 1), 平朔 4#煤灰中含有较多的二氧化硅和氧化铝, 氧化铁次之, 因此, 矿物质分析中检测到石英、氧化铝和赤铁矿的衍射峰。1100 ℃ 时, 硬石膏、氧化铝的衍射峰消失, 出现莫来石 ($3Al_2O_3·2SiO_2$) 的衍射峰, 其主要来自煤中高岭土、伊利石以及其他黏土矿物的分解; 1200 ℃ 时, 莫来石衍射峰强度升高, 表明其含量不断增加; 1300 和 1400 ℃ 时, 煤灰中晶体矿物质仍为莫来石和石英。



(a): PS-4#; (b): PS-11#.

Q: Quartz (SiO_2); M: Mullite ($3Al_2O_3·2SiO_2$); A: Aluminium oxide (Al_2O_3); An: Anhydrite ($CaSO_4$); H: Hematite (Fe_2O_3).

图 1　平朔煤灰在不同温度的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD patterns of PS coal ash at different temperatures

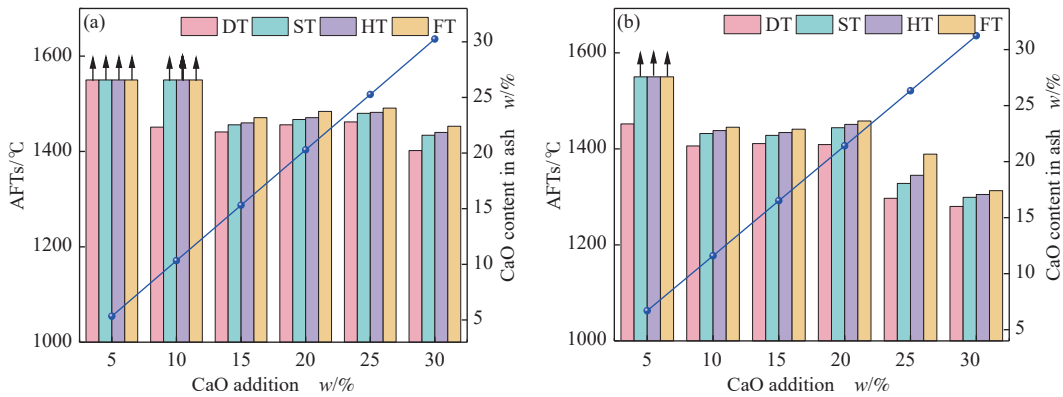
815 ℃时，平朔 11#煤灰中的主要矿物质为赤铁矿、硬石膏和石英，其中，硬石膏和赤铁矿的衍射峰强度很强，说明其含量较高。1100 和 1200 ℃时，硬石膏发生分解，石英与氧化铝发生反应生成莫来石；1300 和 1400 ℃时，莫来石的衍射峰逐渐增强，说明其含量升高。由于莫来石的熔融温度较高(熔点：1850 ℃)，因此，平朔 4#和 11#煤灰的 FT 高于 1550 ℃。通过 1100−1400 ℃的矿物质组成，平朔 4#和 11#煤灰在高温下的主要矿物质反应为：

$$3Al_2O_3+2SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \text{（莫来石）} \quad (3)$$

2.2 CaO、Na_2O 对平朔煤灰熔融特性的影响

图 2 为平朔煤灰添加不同含量 CaO 后的 AFTs 变化。随 CaO 添加量的增加，平朔 4#和 11#煤灰的 AFTs 均呈现先降低后升高再降低的趋势，但由于两种煤灰的 Si/Al 比存在差异，相同 CaO 添加量时 AFTs 存在差异。当 CaO 添加量为 5% 和 10% 时，平朔 4#煤灰的 FT 均高于 1550 ℃；平朔 11#煤灰在 CaO 添加量为 10% 时，FT 下降至 1445 ℃，下降幅度接近 100 ℃。当 CaO 添加量为 15% 时，两种煤灰的 FT 分别降低至 1471 和 1441 ℃。平朔 4#和 11#煤灰的 Si+Al 分别为 93.71% 和 89.57%，Si/Al 比分别为 0.94 和 1.16，说明煤灰 Si+Al 接近时，Si/Al 比越高，CaO 的助熔作用越显著。当添加量为 30% 时，两种平朔煤灰的 FT 均达到最低，分别为 1453 和 1313 ℃。已有研究表明，高温气化条件下，CaO 主要与煤灰中石英和 Al_2O_3 反应生成低熔点的钙长石和钙黄长石，而且随着 CaO 含量的升高，逐渐生成硅钙石，是煤灰 AFTs 降低的根本原因。同时，康虹等[48]发现，CaO 对煤灰的助熔作用与其 Si/A1 比有关，当 Si/Al 比小于 3.0 时，CaO 含量为 30%−35% 时 AFTs 最低。此外，虽然 CaO 添加量为 25% 和 30% 时，平朔 11#煤灰 FT 降低至低于 1400 ℃，但提高了气化用煤的灰分。在同样的气化反应条件下，气化用煤的灰分增加 1%，氧耗将相应地增加 0.7%−0.8%，煤耗增加 1.3%−1.5%[49]，因此，CaO 不适宜单独作为平朔煤灰熔融特性调控的助熔剂。

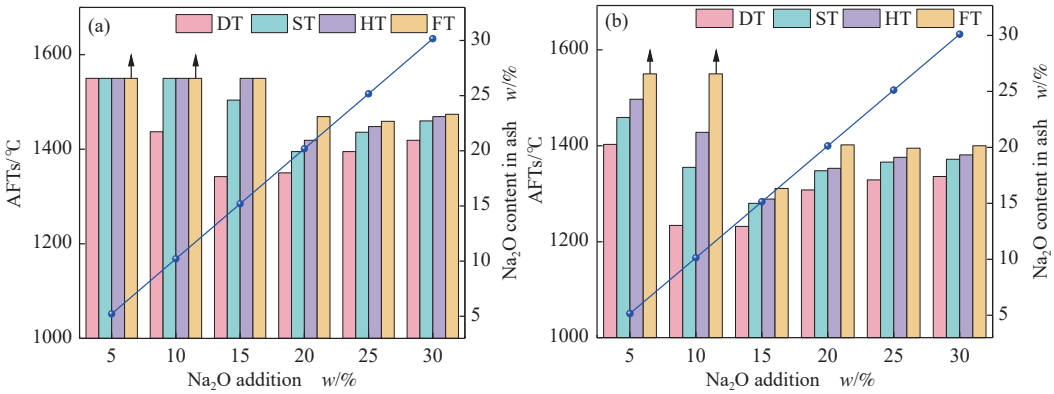
如图 3 所示，随着 Na_2O 添加量的增加，平朔 4#和 11#煤灰的 AFTs 均呈现先降低后升高的趋势。当 Na_2O 添加量为 5% 和 10% 时，两种平朔煤灰的 FT 均高于 1550 ℃；当 Na_2O 添加量为 15% 时，平朔 4#煤灰的 FT 仍高于 1550 ℃，但平朔 11#煤灰的 FT 降低至 1311 ℃，降幅接近 240 ℃。当 Na_2O 添加量为 25% 时，两种平朔煤灰的 FT 分别降低至 1459 和 1395 ℃。同时，当添加量低于 10% 时，Na_2O 对平朔煤灰 AFTs 的影响弱于 CaO，而且与 CaO 影响两种平朔煤灰的 AFTs 相同，Na_2O 对 Si/Al 比较高的平朔 11#煤灰的 AFTs 的影响更显著。毛军等[50]发现，随着 Na_2O 含量的增加煤灰的 AFTs 逐渐降低。当 Na_2O 含量达到 35% 时，高温下形成霞石、钠长石等含钠类矿物质发生低温共熔作用，显著促进高温下液相的形成，降低煤灰的 AFTs。此外，由于 Na^+的离子势相对于 Ca^{2+}离子势的更低，更易与煤灰中酸性组分 SiO_2 和 Al_2O_3 反应，破坏硅铝酸盐结构，因此，Na_2O降低平朔煤灰的 AFTs 的效果要优于 CaO 的助熔效果，且煤灰的 Si/Al 比越高，较低 Na_2O 添加量即可达到气流床气化炉对煤灰流动温度的要求。



(a): PS-4#; (b): PS-11#.

图 2 平朔煤灰的 AFTs 随 CaO 添加量的变化

Fig. 2 AFTs of PS coal with different CaO additions



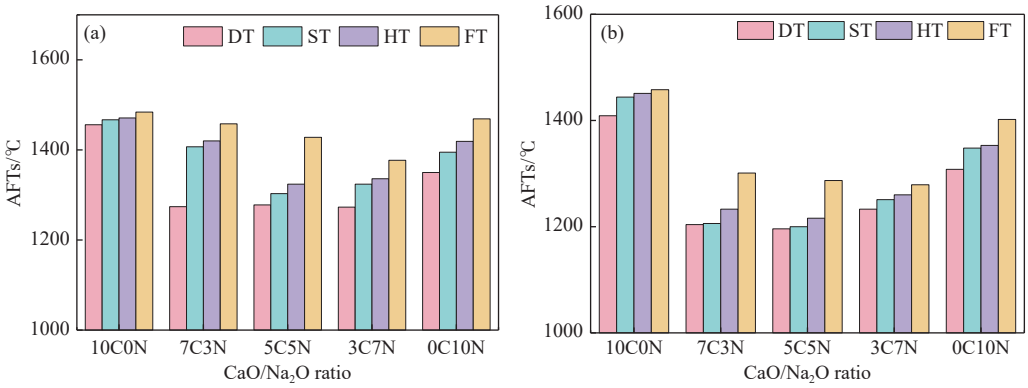
(a): PS-4#; (b): PS-11#.

图 3　平朔煤灰的 AFTs 随 Na_2O 添加量的变化

Fig. 3　AFTs of PS coal with different Na_2O additions

2.3　钙钠复合助熔剂对平朔煤灰熔融特性的影响

图 4 为钙钠复合助熔剂添加量为 20% 时，不同钙钠比条件下两种平朔煤灰 AFTs 的变化。添加钙钠复合助熔剂可显著降低两种平朔煤灰的 AFTs，且降幅与钙钠比呈现非线性关系。随着钙钠比的减小，两种平朔煤灰 AFTs 呈现先降低后升高的变化趋势。钙钠比为 7∶3 时，两种煤灰的 FT 分别降低至 1458 和 1301 ℃；钙钠比为 5∶5 时，两种煤灰的 FT 分别降低至 1428 和 1287 ℃；钙钠比为 3∶7 时，钙钠复合助熔剂的助熔效果最佳，FT 分别为 1377 和 1279 ℃。以上结果表明，在相同添加量时，钙钠复合助熔剂对降低平朔煤灰的助熔效果优于 CaO、Na_2O 的助熔效果，说明钙钠复合对煤灰熔融特性的影响存在协同作用，可显著降低煤气化的操作温度，提高气化效率。此外，助熔剂对煤灰熔融特性的影响与其添加量密切相关。



(a): PS-4#; (b): PS-11#.

图 4　添加不同比例钙钠复合助熔剂对平朔煤灰 AFTs 的影响

Fig. 4　AFTs of PS coal with complex flux from CaO and Na_2CO_3

2.4　钙钠复合助熔剂对平朔煤灰矿物质演变的影响

通过 XRD 对两种平朔煤灰高温熔融过程中的矿物相变进行分析，研究了钙钠复合助熔剂配比对平朔煤灰高温激冷灰渣矿物组成的影响[51]。如图 5(a) 所示，当向平朔 4#煤灰添加 20% CaO 时，1100 ℃ 条件下激冷灰渣中的主要晶体矿物质为钙铝黄长石 ($Ca_2Al_2SiO_7$)、钙长石 ($CaAl_2Si_2O_8$)、莫来石，且钙铝黄长石的含量较高，说明了 CaO 与煤灰中 SiO_2 和 Al_2O_3 发生反应。尽管钙铝黄长石熔点高达 1590 ℃，但其易与其他含钙化合物(如钙长石等)形成低共熔混合物，具有降低煤灰 AFTs 的作用[52]。1200 ℃ 时，钙铝黄长石衍射峰的强度降低，钙长石衍射峰的强度增强，表明钙铝黄长石发生熔融和含量减低，钙长石的含量升高。1300 和 1400 ℃ 时，钙长石的衍射峰增强，含有少量的莫来石，表明钙长石是激冷灰渣中主要的矿物质。以上结果表明，添加 CaO 后，高温下高熔点的莫来石转化为了熔点相对较低的钙长石，是平朔 4#煤灰的 AFTs 降低的主要原因。此

时，平朔 4#煤灰添加 CaO 后，高温下主要发生的矿物质反应为：

$$SiO_2+Al_2O_3+2CaO \rightarrow Ca_2Al_2SiO_7\text{（钙铝黄长石）} \quad (4)$$

$$CaO+Al_2O_3+2SiO_2 \rightarrow CaAl_2Si_2O_8\text{（钙长石）} \quad (5)$$

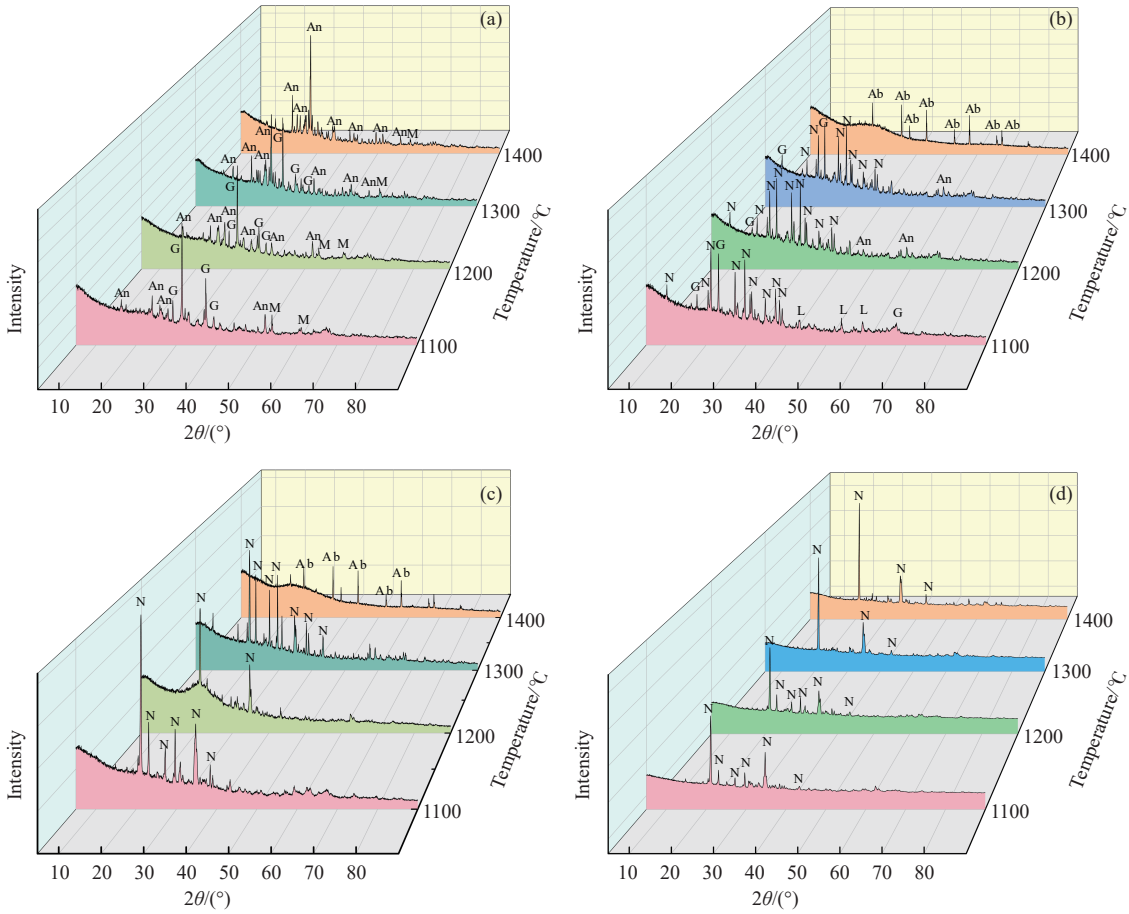
当 CaO/Na_2O 比为 5∶5 时，1100 ℃ 条件下激冷灰渣中的主要晶体矿物质为霞石($NaAlSiO_4$)、钙铝黄长石、硅酸钙(Ca_2SiO_4)；1200 ℃ 时，硅酸钙的衍射峰消失，检测到钙长石的衍射峰，表明硅酸钙发生分解并生成 CaO，并与煤灰中的石英发生反应生成钙长石；1300 ℃ 时，只有霞石的衍射峰，且由于霞石是一种易熔的架状硅酸盐矿物(熔点为 1254 ℃)，大量霞石的生成是平朔 4#煤灰 AFTs 显著降低的主要原因；1400 ℃ 时，出现钠长石和钙长石衍射峰，见图 5(b)。钠长石是一种易熔矿物质，其熔点为 1118 ℃，因此，混合煤灰的 AFTs 最低。同时，由于钠长石和钙长石在高温下可形成低温共熔物，因此，平朔 4#煤灰添加钙钠复合助熔剂后的 AFTs 显著降低。此时，高温下主要发生的矿物质反应为：

$$Ca_2SiO_4\text{（硅酸钙）} \rightarrow 2CaO\text{（石灰石）}+SiO_2 \quad (6)$$

$$CaO+Al_2O_3+2SiO_2 \rightarrow CaAl_2Si_2O_8\text{（钙长石）} \quad (7)$$

$$Na_2O+Al_2O_3+2SiO_2 \rightarrow 2NaAlSiO_4\text{（霞石）} \quad (8)$$

$$Na_2O+Al_2O_3+6SiO_2 \rightarrow 2NaAlSi_3O_8\text{（钠长石）} \quad (9)$$



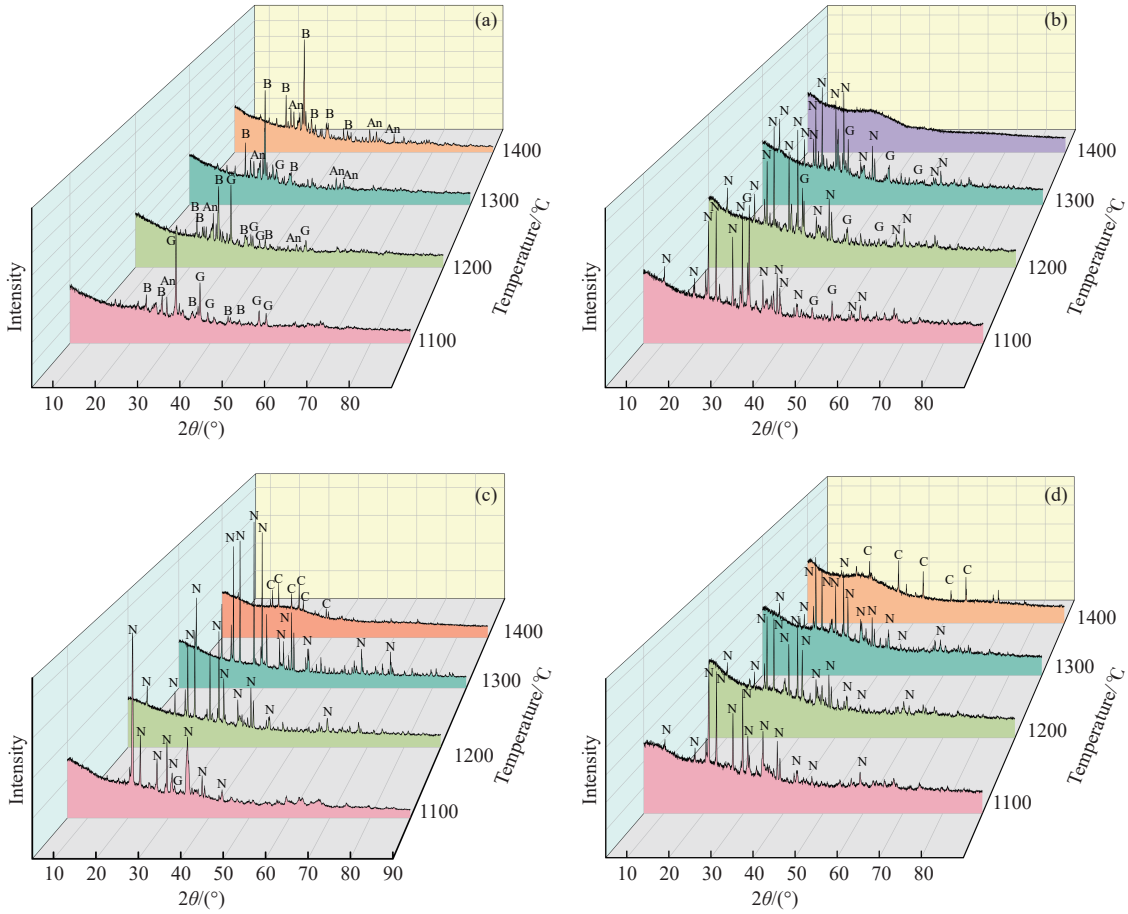
(a): 10C0N; (b): 5C5N; (c): 3C7N; (d): 0C10N.
An: Anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$); Ab: Albite ($NaAlSi_3O_8$); G: Gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$); L: Calcium silicate (Ca_2SiO_4); M: Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); N: Nepheline ($NaAlSiO_4$).

图 5　平朔 4#煤灰添加 20% 比例钙钠复合助熔剂高温激冷灰渣的 XRD 谱图
Fig. 5　XRD patterns of PS-4# coal ash with 20% different proportions of complex flux

如图 5(c) 所示，当 CaO/Na_2O 为 3∶7 时，1100−1300 ℃ 条件下激冷灰渣中的主要晶体矿物质为霞石($NaAlSiO_4$)，且霞石的衍射峰强度较高；1400 ℃ 时，钠长石($NaAlSi_3O_8$)的衍射峰较强，表明霞石和钠长石的生成量高，因此，3C7N 助熔效果最佳。此时，煤灰中发生的矿物质反应为反应(8)和反应(9)。

平朔 4#煤灰添加 20%Na_2O 时，1100 ℃ 时，激冷灰渣中的主要矿物质仅有霞石；1200 和 1300 ℃ 时，霞石的衍射峰逐渐增强，表明 Na_2O 的加入，促进了霞石的生成；1400 ℃ 时，霞石的衍射峰逐渐降低，说明其在高温下逐渐熔融。添加 Na_2O 后，高温下低熔点矿物质霞石的生成是平朔 4#煤灰 AFTs 降低的主要原因。此时，添加 Na_2O 后平朔 4#煤灰中主要发生的矿物质反应为反应(8)。

如图 6 所示，当平朔煤灰 11#添加 20% CaO，1100 ℃ 时存在的主要矿物质为钙铝黄长石、钙长石，此时煤灰中 CaO、SiO_2 和 Al_2O_3 反应生成钙铝黄长石、钙长石。1200 ℃ 时，钙长石衍射峰的强度增强；1300和 1400 ℃ 时钙铝黄长石的衍射峰消失，斜长石为主要矿物质。斜长石是长石类矿物质中钠长石和钙长石组成的类质同象系列，其中，钙长石的含量越高，其熔点越高，因此，该条件下混合煤灰具有较高的 AFTs。此时，平朔 11#煤灰高温下主要发生的矿物质反应为反应(4)和反应(5)。



(a): 10C0N; (b): 5C5N; (c): 3C7N; (d) 0C10N.
An: Anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$); B: Bytownite ($NaAlSi_3O_8 \cdot CaAl_2Si_2O_8$); G: Gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$);
N: Nepheline ($NaAlSiO_4$); C: Corundum (Al_2O_3).

图 6　平朔 11#煤添加 20% 比例钙钠复合助熔剂煤灰的 XRD 谱图
Fig. 6　XRD patterns of PS-11# coal ash with 20% different proportions of complex flux

添加 20% CaO/Na_2O 比为 5∶5 的复合助熔剂，1100 ℃ 时激冷灰渣的主要矿物质有钙铝黄长石和霞石，此时 Na_2O 促进了霞石的生成；1200 和 1300 ℃ 时，霞石的衍射峰强度增强，说明其含量增加；1400 ℃ 时，在 25°衍射峰附近出现鼓包，表明晶体矿物质发生熔融，转变为无定型物质。霞

石的熔点约为 1160 ℃，因此，煤灰的 AFTs 降低。此时，平朔 11#煤灰高温下主要发生矿物质反应(4)和(9)。

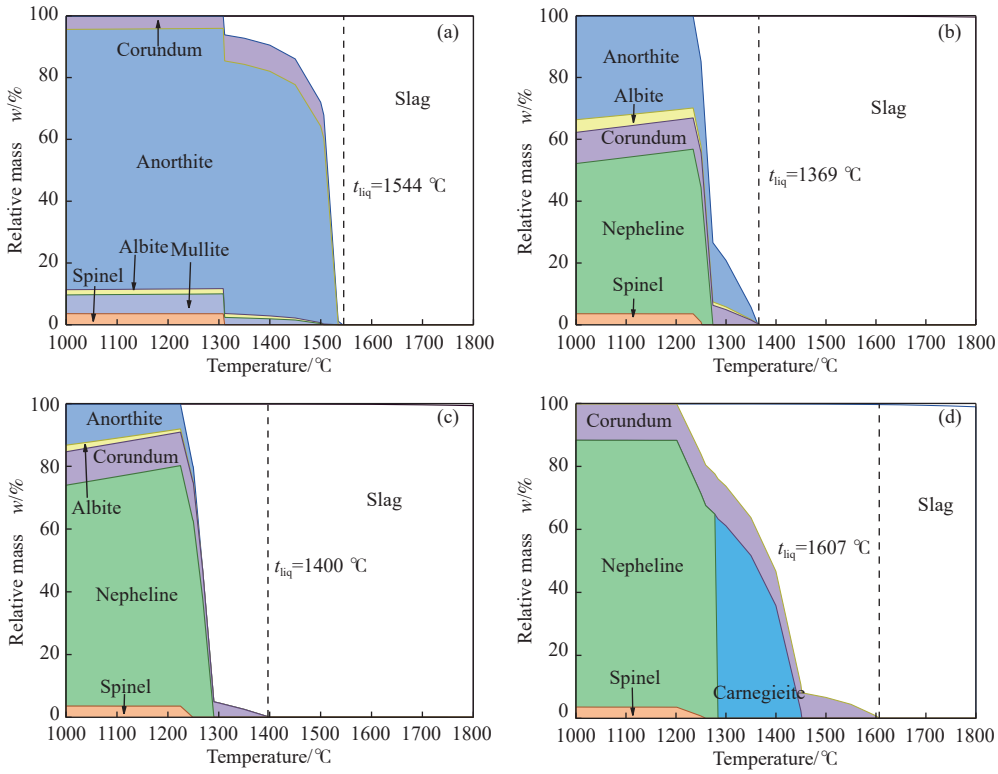
添加 20% CaO/Na_2O 比为 3∶7 的钙钠复合助熔剂，1100 ℃ 时激冷灰渣的主要矿物质为霞石和钙铝黄长石；1200 和 1300 ℃ 时，霞石的衍射峰强度增强，说明其含量逐渐增加。1400 ℃ 时，部分刚玉晶体仍保持稳定存在。

通过对比发现，CaO/Na_2O 比为 3∶7 时，霞石的衍射峰强度达到最高，说明该比例下，霞石的含量最高。此时，平朔 11#煤灰高温下矿物质主要发生的反应(8)。

添加 20% Na_2O，1100−1300 ℃ 时仅有霞石存在；1400 ℃ 时，矿物质的种类发生明显变化，霞石的衍射峰消失，出现难熔矿物刚玉。同时，在 15°−25°衍射角观察到明显的非晶态“馒头峰”，同时检测到较强的刚玉(α-Al_2O_3)衍射峰，表明霞石($NaAlSiO_4$)在高温下发生分解并形成非晶态硅铝酸盐液相，而部分刚玉晶体仍保持稳定存在。刚玉为一种高熔点的矿物质，因此与添加钙钠复合助熔剂相比，混合煤灰的 AFTs 较高。此时，平朔 11#煤灰添加 Na_2O 煤灰中主要发生矿物质反应(8)。

2.5 FactSage 计算煤灰矿物质组成

图 7 是平朔 4#煤灰添加 20% 不同比例的钙钠复合助熔剂矿物质的组成及相对含量，图中两条线之间围成区域的面积表示矿物质的含量，虚线为完全液相温度线[53]。当添加 CaO 和 Na_2O，高温下平朔 4#煤灰生成莫来石(mullite)、钙长石(anorthite)、钠长石(albite)、尖晶石(spinel)和刚玉(corundum)，其中，添加 CaO 煤灰高温下的主要矿物质为钙长石，添加 Na_2O 煤灰高温下的主要矿物质为霞石，且 1450 ℃ 以上时形成高熔点的刚玉。当添加钙钠比为 5∶5 和 3∶7 的复合助熔剂时，CaO、Na_2O 与煤灰中硅铝矿物质发生反应形成霞石、钠长石和钙长石等形成低熔点矿物质，抑制了莫来石等难熔矿物质的生成。



(a): 10C0N; (b): 5C5N; (c): 3C7N; (d): 0C10N.

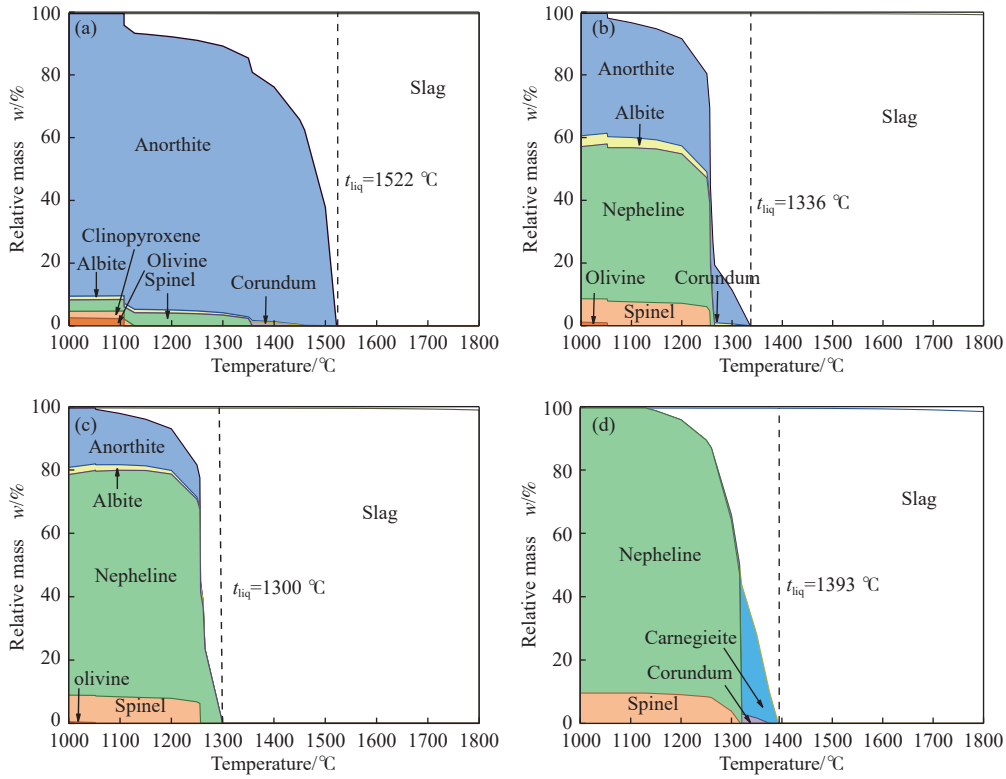
图 7 平朔 4#煤灰添加 20% 不同复合助熔剂的矿物质组成

Fig. 7 Mineral compositions of PS-4# coal ash with 20% complex flux

同时，平朔 4#煤灰添加钙钠复合助熔剂后，t_{liq} 分别为 1369 和 1400 ℃，均低于添加 CaO、Na_2O 的 t_{liq}(1544 和 1607 ℃)。霞石、钠长石和钙长石等矿物质高温下的低共熔作用，是钙钠复合助熔剂降低平朔 4#煤灰 AFTs 的主要原因。

如图 8 所示，当平朔 11#煤灰中添加 CaO 时，

高温下的矿物质主要为钙长石，且 1100 ℃ 以上，钙长石的含量超过 90%。钙长石的熔点为 1553 ℃，显著低于莫来石的熔点，因此，煤灰的 AFTs 降低。当添加钙钠比为 5∶5 和 3∶7 的复合助熔剂时，与平朔 4#煤灰相同，高温下生成了霞石、钠长石和钙长石等矿物质，具有显著的助熔效果。当添加 Na_2O 时，高温下的矿物质主要为霞石，且在 1300 ℃ 时生成三斜霞石。此外，平朔 11#煤灰添加钙钠复合助熔剂后，t_{liq} 分别为 1336 和 1300 ℃，均低于添加 CaO、Na_2O 的（1522 和 1393 ℃）t_{liq}。与钙钠复合助熔剂影响平朔 4#煤灰的熔融特性相同，平朔 11#煤灰添加钙钠复合助熔剂后，高温下霞石、钠长石和钙长石等矿物质高温下的低共熔作用，是钙钠复合助熔剂的助熔效果优于 CaO、Na_2O 的助熔效果的根本原因。



(a): 10C0N; (b): 5C5N; (c): 3C7N; (d): 0C10N.

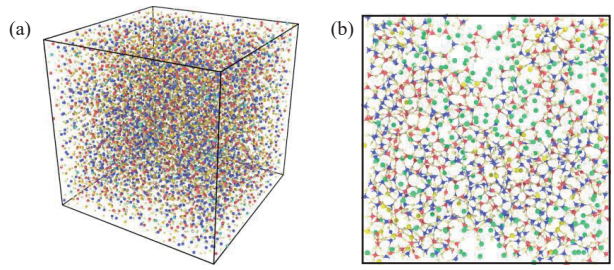
图 8　平朔 11#煤灰添加 20% 不同复合助熔剂的矿物质组成

Fig. 8　Mineral compositions of PS-11# coal ash with 20% complex flux

2.6　钙钠复合对煤灰熔融特性影响的微观机制

基于当前的实验结果发现，钙钠复合助熔剂的助熔效果明显优于单一助剂的助熔效果，且在 CaO/Na_2O 比为 3∶7 时，煤灰的 AFTs 最低，助熔效果最佳，但是仍然停留在宏观层面，对微观机制认识仍不完善。煤灰的熔融与其结构变化密切相关，钙钠复合助熔剂通过改变熔渣结构影响煤灰的熔融特性，因此，借助分子模拟的方法研究了高温下煤灰微观结构的变化。

高温下煤灰熔渣的网状结构由 $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[AlO_4]^{5-}$ 四面体结构单元通过角共享或边共享的方式连接形成，中长程结构、化学键以及键角分布范围存在无序性（如图 9）。



(a): Schematic of the molten slag structure; (b): Schematic at a specific cross-section.

Red: Si, Blue: Al, Yellow: Ca, Green: Na, Apricot: O.

图 9　CaO/Na_2O 比为 3∶7 体系在 1873 K 完全熔融状态下的结构示意图

Fig. 9　Structural schematic of the system with CaO/Na_2O ratio of 3∶7 in the fully molten state at 1873 K

Si、Al 作为骨架原子，两者之间的氧键称为“桥氧”(BO)，主要包括 Si-O-Si、Si-O-Al 和 Al-O-Al 三种结构，是形成熔体网状结构的基础也是熔体中最稳定的键[54]。此外，CaO和 Na_2O 均为煤灰中的碱性组分，Ca^{2+}、Na^{+}能够有效破坏熔渣的桥氧键，使熔渣发生解聚，促进熔体的熔融。如图 9 (b) 所示，Na^{+}凭借高扩散性先打破局部有序结构，为 Ca^{2+}提供更多的作用位点，促进 Ca^{2+}优先与 $[AlO_4]^{5-}$四面体配位，局部破坏 Si-O-Si 网络，进一步加速硅酸盐网络的解聚。

径向分布函数(RDF)作为研究硅酸盐熔体结构的有效手段，已被广泛应用于工业熔渣、熔岩和玻璃等体系的研究。该函数能够以某一原子为中心，统计其周围其他原子出现的概率分布，直观反映熔渣中原子排列的有序程度，而且通过识别 RDF 曲线上第一波峰的横坐标可以确定原子间的键长。由径向分布函数得到的 Si−O、Al−O、Ca−O 和 Na−O 的键长分别为 1.62、1.73、2.36 和 2.45 Å，该结果和实验测量值相吻合，证明模拟结果准确[55−56]。其中，Si−O 和 Al−O 的峰高且尖锐，表明 $[SiO_4]^{4-}$/$[AlO_4]^{5-}$结构单元中化学键稳定。平朔煤灰中硅铝含量较高，是其熔点高的一个主要因素。Ca–O 和 Na–O 峰的峰值位置和峰宽较大，表明 Ca^{2+}和 Na^{+}在熔体中的键合作用较弱。因此，在熔融过程中 Ca–O 和 Na–O 键更容易断裂，两者的扩散性更强，在熔渣中起到网络修饰剂的作用。图 10 (b) 对不同温度下 Si−O 和 Al−O 的径向分布函数曲线进行了对比，发现两者的曲线中第一峰的高度随温度的升高而降低，表明在熔融过程中 Si−O 和 Al−O 结构有序性降低。Al−O 的下降幅度大于 Si−O，与 CaO 更易与 Al−O 相互作用一致。同时，Al−O 和 Si−O 为共价键，但 Al−O 的离子性较强，Na−O 和 Ca−O 是典型的离子键，同种化学键之间存在竞争作用，削弱了 Al−O 键的稳定性[57]。

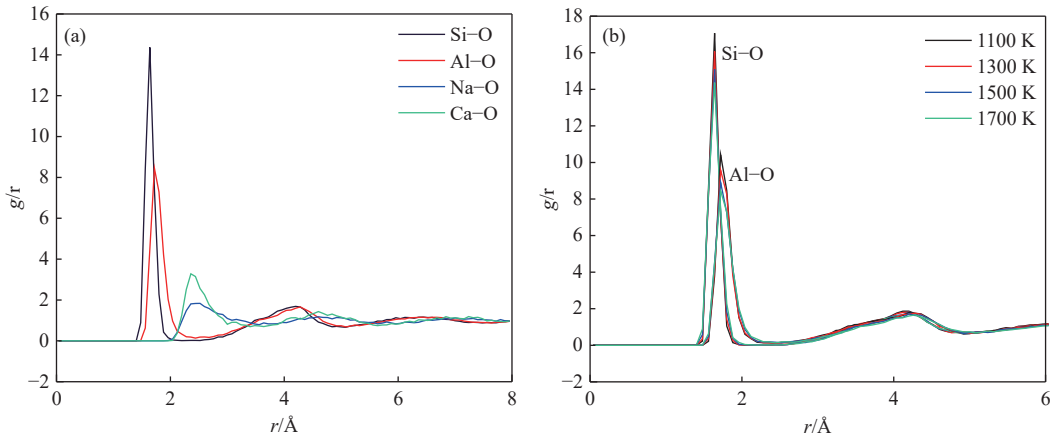


图 10 (a) 3C7N 体系在 1700 K 下的径向分布函数和(b) 3C7N 体系在不同温度下的径向分布函数
Fig. 10 (a) Radial distribution function of 3C7N system at 1700 K and (b) radial distribution function of 3C7N system at different temperatures

图 11(a) 是 CaO/Na_2O 比为 3∶7 时的体积随温度的变化，依据体积突变点可判断体系发生熔融相变时的温度。1250 K 时，模拟体系的体积出现明显的突变，说明体系开始熔融，而实验测得该体系的 FT 为 1377 K。由于分子动力学模拟中采用的升温速率高于实验条件以及经典力场依赖经验参数，因此，模拟结果与实验值之间存在 9.22% 的误差。同时，模拟结果显示，当钙钠比为 10∶0 和 0∶10 时，体系的熔融温度变化不明显，而钙钠比为 7∶3 和 5∶5 时，熔融温度略有下降。当钙钠比为 3∶7 时，熔融温度降低了约 110 K，表明该条件下助熔效果最佳。

为了从微观角度深入认识钙钠比对平朔煤灰熔融特性的影响，对体系的均方根位移 (MSD) 进行了计算。当体系温度升高时，原子热运动加剧，容易发生扩散与迁移行为，其扩散行为的难易程度是判断熔点变化的重要指标。MSD 值的大小反映了体系中原子在不同时刻相对于初始位置的偏离程度，其数值越高，表明偏离程度更大，原子排列的有序度更容易遭到破坏，体系更易发生熔融[58]。

MSD 计算表明，温度低于 1200 K 时，SiO_2-Al_2O_3-CaO 和 SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 体系在加热过程中表现为较低的原子位移和整体扩散率。但改变 CaO/Na_2O 比后，体系在加热过程中的整体原子扩

散率明显上升。其中, SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 体系的 MSD 值高于 SiO_2-Al_2O_3-CaO 体系的 MSD 值。温度高于 1600 K 时, SiO_2-Al_2O_3-Na_2O 的扩散性最强, 说明原子更容易突破初始位置束缚, 扩散能力更强, 熔点更低。模拟轨迹显示, 当熔体升温时, Ca^{2+}和 Na^+先突破初始构型的束缚, 随即与邻近原子产生剧烈碰撞并引发局部熔融, 然后推动整个体系的熔融[59]。此外, 高龙飞等[58]研究结果表明, 硅酸盐熔体中不同粒子的扩散系数遵循 $Na^+ > Ca^{2+} > Al^{3+} > O^{2-} > Si^{4+}$的顺序。

如图 12, 当温度高于 1600 K 时, 体系处于完全液相状态。随着 Na_2O 含量的增加, 体系的 MSD 值单调递增。高温下 Na^+的扩散性强于 Ca^{2+}的扩散性, 在熔融过程中 Na^+更容易摆脱初始位置的限制, 推动体系由晶相向无定形转变, 表现为体系体积的膨胀, 由固相转变为液相。因此, 煤灰中 Na_2O 的助熔效果比 CaO 更为突出, 且体系的 MSD 计算结果与 Dai 等[57]的研究结果一致。值得注意的是, 当温度低于 1600 K 时, 钙钠比为 3∶7 体系的 MSD 值明显高于其他体系的 MSD 值, 与 Ca^{2+}和 Na^+之间存在的协同效应密切相关, 影响体系中原子的扩散性, 表现为最佳的助熔效果。此时, Na^+凭借高扩散性先打破局部有序结构, 为 Ca^{2+}提供更多与 Al–O 键作用的位点, Ca^{2+}与 Al–O 键相互作用加速团簇氧向桥氧转化, 团簇氧含量减少, 提高了原子的扩散能力, 促进莫来石向钙长石相变, 因此, 钙钠比为 3∶7时, 钙钠复合助熔剂表现为最优的助熔效果。

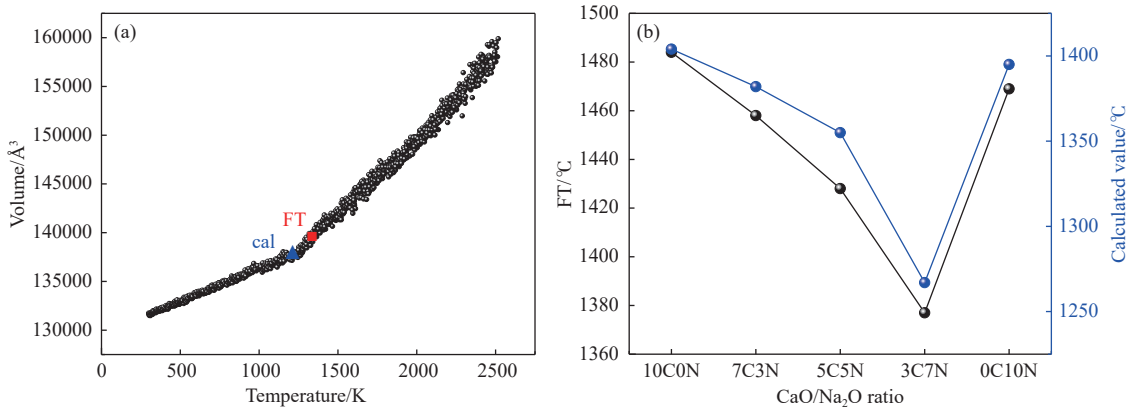


图 11 (a)CaO/Na_2O 比为 3∶7 体系体积随温度的变化和(b)不同 CaO/Na_2O 比下 FT 与计算值对比 (cal: calculated value)

Fig. 11 (a) Variation of volume as a function of the temperature for the system with CaO /Na_2O ratio of 3∶7; (b) Comparison between FT and calculated values for different CaO/Na_2O ratios

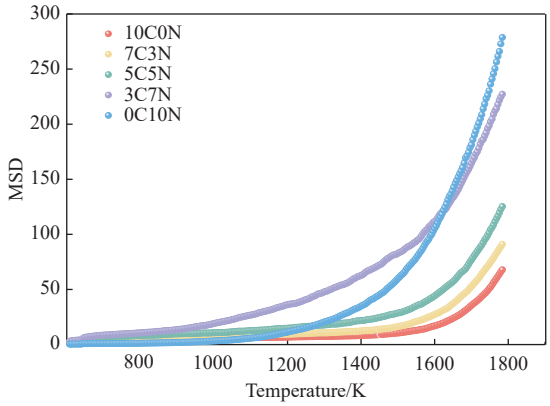


图 12 不同 CaO/Na_2O 比下的均方根位移

Fig. 12 MSD curves of different CaO/Na_2O ratios

3 结 论

中煤集团平朔煤灰属于典型的高硅铝和、低硅铝比煤灰, 其流动温度高于 1550 ℃, 无法直接用于液态排渣气化炉, 需添加助熔剂降低熔点。本论文考察了钙钠复合助剂对平朔煤灰熔融特性的影响, 分析了高温下煤灰的矿物质演变, 并借助分子动力学模拟从原子层面揭示了钙钠复合助熔剂的助熔机理, 得到以下结论。

平朔煤灰主要由 SiO_2 和 Al_2O_3 组成, 硅铝总和(Si+Al)超 85%, 硅铝比(Si/Al)小于 1.5, 是典型的高 Si+Al、低 Si/Al 比煤灰。高温下平朔煤灰中 SiO_2 和 Al_2O_3 易生成高熔点莫来石, FT 高于 1550 ℃, 无法满足气流床气化炉要求。

平朔煤灰中添加 5%–30% 的 CaO 和 Na_2O 时, 煤灰的 AFTs 均呈现先降低后升高再降低的趋势。平朔 4#煤灰的 Si/Al 比为 0.94, 通过添加 CaO 和 Na_2O 无法使 FT 降低至 1400 ℃ 以下; 平朔 11#

煤灰的 Si/Al 比为 1.16, CaO 和 Na_2O 添加量分别为 25% 和 15% 时, FT 降低至 1400 ℃ 以下。

当钙钠复合助熔剂添加量为 20% 时, 随着钙钠比的增加, 平朔煤灰的 AFTs 呈现先降低后增加的趋势, 而且助熔效果优于 CaO、Na_2O 的助熔效果。同时, 钙钠比为 3∶7 时, 钙钠复合助熔剂的助熔效果最优, FT 分别降至 1377 和 1279 ℃。

当添加量为 20% 时, 平朔煤灰中添加 CaO 后, 高温下形成钙长石和钙铝黄长石; 添加 Na_2O, 形成霞石和三斜霞石; 添加钙钠复合助剂时, 石英、莫来石等转变为霞石、钠长石、钙长石和钙黄长石等低熔点矿物, 且发生低温共熔反应, 是钙钠复合助熔剂助熔效果优于 CaO、Na_2O 的根本原因。

平朔煤灰中添加 20% 的钙钠复合助熔剂后, 径向分布函数值下降, 有序度降低, 且体系中 Na_2O 含量越高越有利于原子扩散。当温度低于 1600 K 时, Na^+依靠高的扩散性打破硅酸盐网络结构的局部有序结构, 促进 Ca^{2+}优先与$[AlO_4]^{5-}$四面体配位, 进一步破坏 Si-O-Si 网络。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

[1] WEI Y, ZHANG H L, WANG X B, et al. Enrichment of residual carbon from coal gasification fine slag by spiral separator[J]. J Environ Manage, 2022, 315: 115149.

[2] LIU Y, GUAN Y J, ZHANG K, et al. Toward understanding the reactivity and catalytic mechanism of coal pyrolysis with metal chloride modification[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2019, 138: 196−202.

[3] GAI H J, FENG Y R, LIN K Q, et al. Heat integration of phenols and ammonia recovery process for the treatment of coal gasification wastewater[J]. Chem Eng J, 2017, 327: 1093−1101.

[4] SEO M W, GOO J H, KIM S D, et al. Gasification characteristics of coal/biomass blend in a dual circulating fluidized bed reactor[J]. Energy Fuels, 2010, 24(5): 3108−3118.

[5] GIUFFRIDA A, ROMANO M C, LOZZA G. Thermodynamic analysis of air-blown gasification for IGCC applications[J]. Appl Energy, 2011, 88(11): 3949−3958.

[6] 王辅臣. 煤气化技术在中国: 回顾与展望[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 1−33.
(WANG Fuchen. Coal gasification technologies in China: Review and prospect[J]. Clean Coal Technol, 2021, 27(1): 1−33.)

[7] YU J Q, DING L, AREEPRASERT C, et al. Mineral-induced catalytic mechanism of sodium-calcium binary catalyst during coal char gasification[J]. J Clean Prod, 2023, 412: 137404.

[8] WEI J T, WANG M, XU D L, et al. Migration and transformation of alkali/alkaline earth metal species during biomass and coal co-gasification: A review[J]. Fuel Process Technol, 2022, 235: 107376.

[9] MAHINPEY N, GOMEZ A. Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies[J]. Chem Eng Sci, 2016, 148: 14−31.

[10] LU H, BAI J, VASSILEV S V, et al. The crystallization behavior of anorthite in coal ash slag under gasification condition[J]. Chem Eng J, 2022, 445: 136683.

[11] LIN K, SHEN Z J, LIANG Q F, et al. Determining criterion of the operating temperature in the refractory brick entrained-flow gasifier based on the coal viscosity characteristics and slag flow process[J]. Chem Eng Sci, 2022, 250: 117412.

[12] DIBA M F, KARIM M R, NASER J. CFD modelling of coal gasification in a fluidized bed with the effects of calcination under different operating conditions[J]. Energy, 2022, 239: 122284.

[13] 李文, 白进. 煤的灰化学[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
(LI Wen, BAI Jin. Chemistry of Ash from Coal[M]. Beijing: Science Press, 2013.)

[14] 许世森, 张东亮, 任永强. 大规模煤气化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
(XU Shisen, ZHANG Dongliang, REN Yongqiang. Large-scale Coal Gasification Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.)

[15] WILLIAMS A, POURKASHANIAN M, JONES J M. Combustion and Gasification of Coal[M]. New York: Taylor & Francis, 2000.

[16] 贺百廷. 煤气化技术的进展与选择分析[J]. 煤化工, 2013, 41(2): 8−11.
(HE Baiting. Progress of the coal gasification technologies and their selections[J]. Coal Chemical Industry, 2013, 41(2): 8−11.)

[17] LIU X, YU G S, XU J L, et al. Viscosity fluctuation behaviors of coal ash slags with high content of calcium and low content of silicon[J]. Fuel Process Technol, 2017, 158: 115−122.

[18] GUO Q H, ZHOU Z J, WANG F C, et al. Slag properties of blending coal in an industrial OMB coal water slurry entrained-flow gasifier[J]. Energy Convers Manag, 2014, 86: 683−688.

[19] 乌晓江, 张忠孝, 朴桂林, 等. 高灰熔点煤加压气流床气化特性[J]. 燃烧科学与技术, 2009, 15(2): 182−186.
(WU Xiaojiang, ZHANG Zhongxiao, PIAO Guilin, et al. Gasification characteristics of coal with high ash fusion temperature in lab-scale down-flow gasifier[J]. Combust Sci Technol, 2009, 15(2): 182−186.)

[20] VASSILEV S V, KITANO K, TAKEDA S, et al. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility[J]. Fuel Process Technol, 1995, 45(1): 27−51.

[21] 王冀, 孔令学, 白进, 等. 煤气化灰渣中残炭对灰渣流动性影响的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 181−192.
(WANG Ji, KONG Lingxue, BAI Jin, et al. Research progress on the effect of residual carbon in coal gasification slag on ash and slag flow property[J]. Clean Coal Technol, 2021, 27(1): 181−192.)

[22] 许志琴, 于戈文, 邓蜀平, 等. 助熔剂对高灰熔点煤影响的实验研究[J]. 煤炭转化, 2005, 28(3): 22−25.

(XU Zhiqin, YU Gewen, DENG Shuping, et al. Experimental studies of the effect of fusion agents on high ash-melting coals[J]. Coal Convers, 2005, 28(3): 22−25.)

[23] SADRIYE K, AYSEGUL E, HANZADE H, et al. Investigation of the relation between chemical composition and ash fusion temperatures for some Turkish lignites[J]. Fuel Sci Technol Int, 1993, 11(9): 1231−1249.

[24] 袁海平, 梁钦锋, 刘海峰, 等. $CaCO_3$ 对煤灰熔融特性和黏温特性影响的研究[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(20): 49−55,138.
(YUAN Haiping, LIANG Qinfeng, LIU Haifeng, et al. Effects of $CaCO_3$ on the fusion characteristic and viscosity-temperature behaviour of coal ashes[J]. Proc CSEE, 2012, 32(20): 49−55,138.)

[25] 范浩杰, 何柯佳, 刘俊杰, 等. 镁基助熔剂对高灰熔点煤灰熔融影响的机理[J]. 动力工程学报, 2015, 35(1): 19−24.
(FAN Haojie, HE Kejia, LIU Junjie, et al. Mechanism study on the effect of magnesium-based flux on the fusibility of coal ash with high fusion point[J]. J Chin Soc Power Eng, 2015, 35(1): 19−24.)

[26] VAN DYK J C, BENSON S A, LAUMB M L, et al. Coal and coal ash characteristics to understand mineral transformations and slag formation[J]. Fuel, 2009, 88(6): 1057−1063.

[27] WU X J, ZHANG Z X, CHEN Y S, et al. Main mineral melting behavior and mineral reaction mechanism at molecular level of blended coal ash under gasification condition[J]. Fuel Process Technol, 2010, 91(11): 1591−1600.

[28] JING N J, WANG Q H, CHENG L M, et al. The sintering behavior of coal ash under pressurized conditions[J]. Fuel, 2013, 103(1): 87−93.

[29] 沈中杰, 董子铮, 梁钦锋, 等. 铁元素对煤气化过程矿物转化和熔融特性影响的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(7): 95−109.
(SHEN Zhongjie, DONG Zizheng, LIANG Qinfeng, et al. Research progress on the effect of iron on mineral transformation and melting characteristics during coal gasification[J]. Clean Coal Technol, 2023, 29(7): 95−109.)

[30] WANG Y, XIANG Y, WANG D X, et al. Effect of sodium oxides in ash composition on ash fusibility[J]. Energy Fuels, 2016, 30(2): 1437−1444.

[31] 姚润生, 李小红, 左永飞, 等. 钠基助熔剂对灵石煤灰熔融特性温度的影响[J]. 煤炭学报, 2011, 36(6): 1027−1031.
(YAO Runsheng, LI Xiaohong, ZUO Yongfei, et al. Effect of sodium based flux on the ash melting characteristics temperature of Lingshi coal[J]. J China Coal Soc, 2011, 36(6): 1027−1031.)

[32] 王蓓蓓. 钙镁复配助熔剂对高灰熔点煤矿物结构转化影响[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2018.
(WANG Beibei. The influence of calcium-magnesium composite fluxing agents on the mineralogical transformation of high-ash-fusion-temperature coal[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2018.)

[33] LIU B, HE Q, JIANG Z, et al. Relationship between coal ash composition and ash fusion temperatures[J]. Fuel, 2013, 105: 293−300.

[34] LINDSTROM E, OHMAN M, BACKMAN R, et al. Influence of sand contamination on slag formation during combustion of wood derived fuels[J]. Energy Fuels, 2008, 22(4): 2216−2220.

[35] VAN DYK J C. Understanding the influence of acidic components (Si, Al, and Ti) on ash flow temperature of South African coal sources[J]. Miner Eng, 2006, 19(3): 280−286.

[36] GE Z F, KONGL X, BAI J, et al. Effect of CaO/Na_2O on slag viscosity behavior under entrained flow gasification conditions[J]. Fuel Process Technol, 2018, 181: 352−360.

[37] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. J Comput Phys, 1995, 117(1): 1−19.

[38] AKSAY I A, PASK J A, DAVIS R. Densities of SiO_2–Al_2O_3 Melts[J]. J Ame Ceram Soci, 1979, 62(7/8): 332−336.

[39] KARKI B B, GHOSH D B, BAJGAIN S K. Chapter 16–Simulation of Silicate Melts Under Pressure[M]. Netherland: Elsevier, 2018: 419-453.

[40] NOSÉ S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. J Chem Phys, 1984, 81(1): 511−519.

[41] HOOVER W G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions[J]. Phys Rev A, 1985, 31(3): 1695−1697.

[42] GAO L F, LIU X C, BAI J, et al. Structure and flow properties of coal ash slag using ring statistics and molecular dynamics simulation: Role of CaO/Na_2O in SiO_2–Al_2O_3–CaO–Na_2O[J]. Chem Eng Sci, 2021, 231: 116285.

[43] DAI X, BAI J, HUANG Q, et al. Viscosity temperature properties from molecular dynamics simulation: The role of calcium oxide, sodium oxide and ferrous oxide[J]. Fuel, 2019, 237: 163−169.

[44] STUKOWSKI A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the open visualization tool[J]. Modell Simul Mater Sci Eng, 2010, 18(1): 015012.

[45] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. J Mol Graphics, 1996, 14(1): 33−38.

[46] FUMI F G, TOSI M P. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl–type alkali halides–I: The Huggins-Mayer and Pauling forms[J]. J Phy Chem Solids, 1964, 25(1): 34−43.

[47] MATSUI M. Computational modeling of crystals and liquids in the System Na_2O–CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2[M]. Washington: AGU Publications, 1998.

[48] 康虹, 吴国光, 李建亮. 煤灰熔融性的研究进展[J]. 能源技术与管理, 2008, (2): 75−77.
(KANG Hong, WU Guoguang, LI Jianliang. Research progress on coal ash fusibility[J]. Energy Technol Manage, 2008, (2): 75−77.)

[49] 马乐波, 米治平, 武彬, 等. 典型气流床煤气化技术对煤质的要求探讨[J]. 煤化工, 2023, 51(5): 42−44.
(MA Lebo, MI Zhiping, Wu Bin, et al. Discussion on coal quality requirement from typical entrained flow bed coal gasification technology[J]. Coal Chem Ind, 2023, 51(5): 42−44.)

[50] 毛军, 徐明厚, 李帆. 碱性矿物质对煤灰熔融性影响的研究[J]. 华中科技大学学报 (自然科学版), 2003, 31(4): 59−62.

(MAO Jun, XU Minghou, LI Fan. Effect of alkaline minerals on coal ash fusibility[J]. J Huazhong Univ Sci Technol Med Sci (Nat Sci Ed), 2003, 31(4): 59−62.)

[51] 漆才文, 尹艳山, 吴紫华, 等. 湘西煤燃烧过程中矿物质演化规律的 FTIR, XRD 和 XPS 研究[J]. 煤炭转化, 2022, 45(3): 18−25.
(QI Caiwen, YIN Yanshan, WU Zihua, et al. Study on mineral transformation during the combustion of Xiangxi coal by FTIR, XRD and XPS[J]. Coal Convers, 2022, 45(3): 18−25.)

[52] 颜婷珪, 白进, 孔令学, 等. 煤灰流动性研究方法进展[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(1): 90−98.
(YAN Tinggui, BAI Jin, KONG Lingxue, et al. Advances in research methods of coal ash fluidity[J]. Clean Coal Technol, 2020, 26(1): 90−98.)

[53] 李帆, 邱建荣, 郑楚光. 煤中矿物质对灰熔融温度影响的三元相图分析[J]. 华中理工大学学报, 1996, 24(10): 96−99.
(LI Fan, QIU Jianrong, ZHENG Chuguang. Ternary phase diagram analysis of the influence of coal minerals on ash fusion temperature[J]. J Huazhong Univ Sci Technol, 1996, 24(10): 96−99.)

[54] 代鑫. 煤灰结构及流动性关系的实验和理论研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
(DAI Xin. Experimental and theoretical investigation of the relationship between coal ash structures and fusibility[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.)

[55] ZHENG K, ZHANG Z T, YANG F H, et al. Molecular dynamics study of the structural properties of calcium aluminosilicate slags with varying Al_2O_3/SiO_2 ratios[J]. ISIJ Int, 2012, 3: 342−349.

[56] BOUHADJA M, JAKSE N, PASTUREL A. Structural and dynamic properties of calcium aluminosilicate melts: A molecular dynamics study[J]. J Chem Phy, 2013, 22: 224510.

[57] DAI X, BAI J, QING H. Coal ash fusion properties from molecular dynamics simulation: The role of calcium oxide[J]. Fuel, 2018, 216: 760−767.

[58] 高龙飞. 碱性氧化物对硅酸盐熔体结构和流动性影响机制的理论研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2024.
(GAO Longfei. Theoretical investigation into the impact mechanism of alkaline oxides on structure and fluidity of silicate melts[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2024.)

[59] JIANG C H, LI K J, ZHANG J L, et al. Effect of MgO/Al_2O_3 ratio on the structure and properties of blast furnace slags: A molecular dynamics simulation[J]. J Non-Crystalline Solids, 2018, 502: 76−82.

作者简介:

张琪慧(1999), 硕士研究生, 研究方向为钙钠复合助熔剂用于煤灰流动性的调控, zhangqihui23@mails.ucas.ac.cn。

孔令学(1986), 博士, 副研究员, 主要从事高钠煤气化过程煤灰烧结与沉积、煤灰流动性调控的高效复合助熔剂和煤转化过程中矿物质与有机质相互作用的研究, konglingxue@sxicc.ac.cn。

高龙飞(1995), 博士, 助理研究员, 研究主要聚焦于煤和生物质等含碳原料气化过程的基础研究, 重点关注气化过程中产生的灰渣的物理化学性质调控与结构演化, gaolongfei@sxicc.ac.cn。