

DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60197-4

农林废弃生物质与煤共气化灰渣的理化特性研究进展

洪千惠, 刘 霞, 唐龙飞, 陈雪莉*

(华东理工大学上海煤气化工程技术研究中心, 上海 200237)

摘 要: 农林废弃生物质与煤共气化通过充分利用两者的相似性和互补性, 实现原料转化过程的节能、低碳、清洁高效。原料灰渣的理化特性是影响共气化稳定运行的关键因素之一, 成为了共气化研究关注的重点。本综述主要从农林废弃生物质灰与煤灰的共性与差异、混合灰渣熔融与黏温特性、混合灰中碱/碱土金属对其气化反应性和结渣过程烧结行为的影响等方面, 梳理了世界各国农林废弃生物质与煤共气化灰渣理化特性的研究现状。总结分析了添加农林废弃生物质对混合灰熔融流动、烧结行为的影响机制, 归纳了混合灰熔融特征、黏温及结渣特性的预测模型与方法, 并提出了农林废弃生物质与煤共气化灰渣的未来研究重点。

关键词: 农林废弃生物质; 煤; 共气化; 灰渣; 理化特性

中图分类号: TK6

文献标识码: A

Progress in physicochemical properties of ash/slag from co-gasification of agroforestry waste biomass and coal

HONG Qian-hui, LIU Xia, TANG Long-fei, CHEN Xue-li*

(Shanghai Engineering Research Center of Coal Gasification, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Co-gasification of agroforestry waste biomass and coal realizes energy-saving, low-carbon emission, clean and efficient raw material conversion by taking advantage of their similarities and complementarities. The physicochemical properties of ash slag for raw materials are one of the key factors affecting the stable operation of co-gasification. It is the focus of co-gasification research. This paper reviews the research status of physicochemical properties of ash slag from co-gasification of agroforestry waste biomass and coal. It mainly includes the similarity and difference between agroforestry waste biomass ash and coal ash, the fusion and viscosity-temperature characteristics of mixed ash, the effect of alkali/alkaline earth metals in mixed ash on co-gasification reactivity, and sintering behavior during the slagging process. The influence mechanism of adding agroforestry waste biomass on the melting flow and sintering behavior of mixed ash is discussed. The prediction models and methods of fusion characteristics, viscosity-temperature, and slagging characteristics of mixed ash are also summarized. Finally, the future research directions of ash slag from co-gasification of agroforestry waste biomass and coal are proposed.

Key words: agroforestry waste biomass; coal; co-gasification; ash slag; physicochemical property

中国“富煤贫油少气”的资源禀赋特点决定了作为中国传统能源的煤炭仍处在能源消费的主要地位并且短期内不会改变^[1], 但“碳达峰碳中和”目标的实现对煤炭清洁低碳安全高效利用提出了更高要求。农林废弃生物质与煤具有相似性, 但其可再生的特征使其生命周期为一个封闭的碳循环, 其利用不会对环境产生净的 CO₂ 排放, 有利于 CO₂ 减排。将农林废弃生物质与煤共气化, 不仅能部分替代煤炭节约化石能源, 还可有效缓解农

林废弃生物质单独气化存在的规模小、转化效率低、二次污染严重、设备运转率低等问题, 同时农林废弃生物质灰中碱金属/碱土金属矿物质(AAEM)含量较高, 可被用作煤气化的廉价天然催化剂, 提高煤焦的气化反应活性^[2]。因此, 农林废弃生物质与煤共气化是一种清洁、低碳、高效的煤炭转化利用技术, 对助力双碳目标实现具有重要的意义。

气化技术按照原料在气化炉中的流体力学行为, 可分为固定床气化、流化床气化和气流床气

Received: 2021-12-31; Revised: 2022-01-24

* Corresponding author. E-mail: cxl@ecust.edu.cn.

The project was supported by the Social Development Science and Technology Tackling Project of 2020 “Scientific and Innovative Action Plan of Shanghai” (20dz1203300).

上海市 2020 年度“科技创新行动计划”社会发展科技攻关项目(20dz1203300)资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

化。气化炉根据排渣方式不同可分为固态排渣炉和液态排渣炉。无论采用哪种气化方式,气化原料灰渣的理化特性都是影响气化稳定运行的关键因素之一,也是关注研究的重点。农林废弃生物质中碱金属含量较高,自身灰熔点较低,单独气化常面临受热面积灰结渣和床料层团聚结焦等问题^[3]。煤的种类成分复杂,熔点差异较大。高灰熔点及黏温特性差的煤易产生排渣不畅、结渣堵渣等问题,对气化操作要求较高;而低灰熔点、灰渣黏度较低的煤则不易在气化炉内壁形成渣保护层,从而加快了炉壁的磨损^[4]。农林废弃生物质与煤中的矿物质有相似性但也存在差异,理清共气化过程中灰渣的理化特性对共气化技术的开发及系统优化设计操作具有重要意义。

本综述介绍了农林废弃生物质灰与煤灰的异同,进而分析了掺混比对不同生物质混煤灰熔融特性和黏温特性变化的影响,以及混合灰中碱/碱土金属对黏度、气化反应特性和结渣的影响,最后提出了农林废弃生物质与煤共气化灰渣的研究建议。

1 农林废弃生物质灰与煤灰的化学组成

农林废弃生物质灰和煤灰都是极为复杂的无机混合物,通常都是以氧化物的形式来表示其组成,由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 和 SO_2 等氧化物构成。其中, SiO_2 、 Al_2O_3 和 TiO_2 为酸性氧化物,而 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O

为碱性氧化物^[5]。酸性氧化物具有提高灰熔融温度的作用,其含量越高,熔融温度越高;相反,碱性氧化物却有降低灰熔融温度的作用,其含量越多,熔融温度就越低^[6]。根据离子势的概念,酸性组分具有较高的离子势,而碱性组分离子势相对较低。高离子势的酸性阳离子易与氧结合形成复杂离子或多聚物,提高了灰熔融温度;而低离子势的碱性阳离子则为氧的给予体,能够抑制多聚物的形成,降低其黏度和灰熔融温度^[7,8]。但一些碱性氧化物 CaO 、 MgO 、 Na_2O 本身就具有较高的灰熔点,如果灰分中 CaO 、 MgO 、 Na_2O 单一组分含量过高时,反而会提高灰熔点^[9,10]。

农林废弃生物质灰和煤灰的组成虽然相似,但其种类和含量仍有差别。表 1 和表 2 为多种典型农林废弃生物质和煤灰分的组成。灰组成复杂且灰中单一氧化物成分与灰熔融温度间相关性较差,故提出运用一些组合参数来进行评价,通常采用酸碱比 (A/B)、硅铝比 (S/A)、硅铝含量 ($S+A$) 和硅比 (G) 等数值来进行评价^[11]。

$$\frac{A}{B} = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \quad (1)$$

$$\frac{S}{A} = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \quad (2)$$

$$S + A = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \quad (3)$$

$$G = \frac{100\text{SiO}_2}{(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2)} \quad (4)$$

表 1 农林废弃生物质灰化学组成

Table 1 Chemical composition of agroforestry waste biomass ash

Sample	Content w/%										A/B	S/A	$S+A$
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	TiO_2	SO_3			
Corn straw ^[12]	36.68	0.99	14.26	0.93	9.59	26.43	0.41	3.74	0.05	2.52	0.73	37.05	37.67
Wheat straw ^[13]	72.52	0.64	5.65	0.58	2.73	7.71	1.24	1.45	0.06	0.163	4.09	113.31	73.16
Rice straw ^[12]	64.46	0.31	5.44	0.22	2.57	19.81	0.63	1.47	0.01	1.02	2.26	207.94	64.77
Rice husk ^[4]	90.79	0.14	1.24	0.04	1.06	5.63	0.32	0.94	0.03	0.16	10.97	648.50	90.93
Peanut shell ^[14]	43.48	15.27	9.88	2.86	5.97	9.63	3.56	3.49	0.11	5.75	1.85	2.85	58.75
Hazelnut shell ^[15]	5.71	1.28	41.50	1.62	7.50	31.45	1.13	3.76	0.27	3.36	0.09	4.46	6.99
Pine sawdust ^[14]	32.29	11.37	18.76	2.29	11.19	10.72	3.36	4.08	0.67	5.27	0.96	2.84	43.66
Pear wood ^[15]	2.14	0.85	57.97	0.68	7.20	19.26	0.53	7.23	0.20	1.91	0.04	2.52	2.99
Seaweed ^[15]	8.98	2.54	4.36	1.38	15.58	17.04	26.83	1.58	0.24	8.98	0.18	3.54	11.52

由表 1 和表 2 可知,同种类的农林废弃生物质不同部位的灰成分差别较大,如稻秆和稻壳。农

林废弃生物质灰分与煤灰的组成种类相似,但含量有较大差异,农林废弃生物质灰分中 Al_2O_3 、

Fe₂O₃ 和 TiO₂ 的含量较煤灰中的低, MgO、K₂O、Na₂O 和 P₂O₅ 的含量较煤灰中的高。农林废弃生物质灰分的 A/B 差别较大, 可以低至 0.04, 也可以高至 10; 而煤灰分中 A/B 均大于 1.5。农林废弃生物质灰分的 S/A 差别较大, 可以低至 2, 也可以高

至几百; 而煤灰中 S/A 均小于 5。农林废弃生物质灰分的 S + A 差别也较大, 可以低至 3, 也可以高至 90; 而煤灰中大多大于 60。综上所述, 与煤相比, 不同农林废弃物灰组分差异较大, 因此, 对生物物质的利用提出了更高的要求。

表 2 煤灰化学组成
Table 2 Chemical composition of coal ash

Sample	Content w/%												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	A/B	S/A	S + A
Husheng lignite ^[14]	56.93	22.32	6.81	6.54	1.30	1.90	0.62	0.36	1.21	2.01	4.69	2.55	79.25
Yili coal ^[16]	55.90	11.70	7.30	7.60	2.00	0.80	1.20	0.10	0.70	5.90	3.61	4.78	67.60
Nalingou coal ^[17]	50.95	16.00	11.85	6.28	2.72	1.66	0.88	—	0.78	8.19	2.90	3.18	66.95
Yangchangwan coal ^[17]	40.08	17.94	14.25	9.67	5.96	1.52	2.18	—	0.93	6.54	1.76	2.23	58.02
Shenmu coal ^[4]	45.94	15.77	24.31	6.09	1.06	0.78	0.66	0.21	0.73	4.45	1.90	2.30	70.52
Zhuxianzhuang coal ^[13]	49.16	21.36	6.26	8.09	1.37	0.86	0.42	1.44	1.92	0.461	4.26	2.91	61.71
Hebi coal ^[18]	52.54	28.61	4.60	4.46	2.25	0.14	0.41	0.39	2.28	4.32	7.03	1.84	81.15
Jincheng anthracite ^[18]	47.00	33.55	5.16	7.99	1.60	0.38	0.46	0.01	0.85	2.92	5.22	1.40	80.55

2 混合灰的熔融特性和黏温特性

气化过程中, 原料中的有机物与气化剂反应生成气化产物, 其中的矿物质及其他无机组分在一定温度下经过分解、化合形成灰分。对于需要连续进料、长周期运行的气化炉, 灰分作为一种无法避免的转化产物, 不能在炉内积聚, 必须及时移除。而原料灰的熔融、流动特性是判定灰分移除方式的关键参数, 通常以灰的熔融特性与黏温特性来表示。生物质与煤共气化是指首先将生物质与煤混合后以“混合物”为气化原料进行的气化过程。为了研究在此气化过程中混合原料灰渣的理化特性以为共气化的工业操作提供指导, 研究者们通常在实验室将生物质与煤混合后制得灰渣, 研究其在气化条件下表现出的理化特性, 下文中称为“混合灰渣”。

2.1 混合灰的熔融特性

灰没有固定的熔点, 在一定的温度范围内熔融, 被称为熔融特性。熔融特征温度包括变形温度(DT)、软化温度(ST)、半球温度(HT)和流动温度(FT)。影响灰熔融特性的因素有很多, 包括灰的化学组成、矿物组分和气氛等。

灰熔融行为主要有两种, 一种是“软化-熔融”机制; 另一种是“熔融-溶解”机制。“软化-熔融”机制指长时间软化后固相熔融形成低活性的高黏度的高温熔体, 进而流动缓慢并会抑制残余耐火成

分的溶解。“熔融-溶解”机制指初始会形成有活性的低黏度的低温熔体, 可快速溶解系统中残留的耐火矿物相。多位学者^[19-21]通过研究晋城无烟煤与水稻秸秆以及高硅铝煤与牛粪的灰熔融行为, 发现选用的生物质灰熔融行为遵循“熔融-溶解”机制, 煤灰熔融行为遵循“软化-熔融”机制, 而生物质与煤混合灰熔融行为更符合“熔融-溶解”机制。

2.1.1 农林废弃生物质掺混比例对灰熔融特性的影响

研究者通常通过选用不同种类和不同配比的农林废弃生物质与煤混合对煤的灰熔融特性进行调控。混合灰的化学组成会随着不同农林废弃生物质不同的掺混比例而发生改变, 进而导致灰熔融温度发生改变。掺混比以干燥基 [R_d%(质量)] 表示时的计算公式如下:

$$R_d = \frac{R(100 - BM_{ad})}{R(100 - BM_{ad}) + (100 - R)(100 - CM_{ad})} \times 100\%$$

(5)

式中, R 为原料掺混比例; BM_{ad}、CM_{ad} 分别为生物质和煤的含水量。

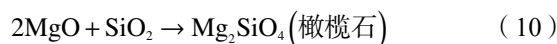
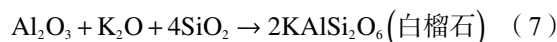
研究农林废弃生物质掺混比例对灰熔融温度的影响的方法主要有两种, 一种是通过实验方法利用仪器对不同掺混比例的灰样进行测试, 将数据整理绘图得到变化情况; 另一种则是通过计算, 依据灰成分具有加和性^[22], 计算不同掺混比例灰

样的化学组成,具体可参考公式(6)。然后计算参数 A/B、S/A 和 G 值等,通过参数的变化进行推测。徐美玲等^[18]通过计算鹤壁煤和晋城无烟煤与花生壳和玉米秸秆混合灰的 A/B、S/A、G 值,发现随着生物质掺混比增加,混合灰 A/B 和 S/A 增大, G 减小,混合灰熔融温度降低,计算结果与实验测定一致。Haykiri-Acma 等^[23]研究板栗壳对土耳其褐煤灰熔融温度的影响,并对混合灰熔融温度的实验值与计算值进行了比较,发现灰中酸性氧化物含量越高,实验值与计算值的偏差越大。

$$w_x = \frac{R \times Bw_x + (100 - R)Cw_x}{100} \quad (6)$$

式中, R 为原料掺混比例; Bw_x 、 Cw_x 分别为生物质和煤灰中某组成的质量分数。

混合灰中矿物质的转化是其灰熔融性变化的本质。农林废弃生物质和煤在气化过程中会经历一系列复杂的物理化学变化,在灰中会形成石英、莫来石、钙长石、黄长石、硅酸钙、赤铁矿和硬石膏等矿物质。这些矿物质主要可以分为耐熔矿物和助熔矿物,即高熔点和低熔点物质。众多研究者基于矿物质分析掺混农林废弃生物质对混合灰熔融温度的影响,发现生物质掺混比例与混合灰的熔融温度变化呈现非线性关系,发现混合灰熔点降低与低熔点矿物的形成以及低温共熔物的生成有关,包括白榴石、长石类矿物(钙长石、钙铝黄长石、镁黄长石、钠长石和微斜长石等)、橄榄石、斜辉石和尖晶石等形成的低温共熔物,其中,最常出现的是白榴石和钙长石。其中,某些低熔点矿物质可能的生成反应有:



大部分煤样品的灰熔融温度随着生物质添加比例的增大而降低,但其降低机制不尽相同。唐建业等^[24]发现,向长平煤中添加秸秆后产生了白榴石、尖晶橄榄石、钙长石等低温共熔化合物,促使长平煤灰熔点降低。徐美玲等^[18]研究花生壳和玉米秸秆分别与鹤壁煤和晋城无烟煤混合后灰样熔融特性变化。研究发现,高熔点矿物质与煤灰其他成分反应生成铁橄榄石、铁尖晶石、白榴石、钙长石和微斜长石等,这些矿物间能形成低温共

熔物,进而导致混合灰熔融温度降低。马修卫等^[25]发现,花生壳与长治煤混合灰熔融温度降低与生成低熔点长石类矿物(钙长石、钠长石)和白榴石有关;稻壳与长治煤混合灰熔融温度降低与生成长石类矿物及其与 SiO_2 结合生成的低温共熔物有关。任俊斌等^[26]发现,随松木屑灰掺混量增加,松木屑与乌海烟煤混合灰中钙铝黄长石、镁黄长石、白榴石等低温共熔物的生成量增加,使得混合灰熔融温度降低。

混合样品灰熔融温度的变化与生物质添加量的关系因生物质种类的不同而改变。Fang 等^[27]研究烟煤和玉米秸秆混合灰的熔融特性。研究发现,随着玉米秸秆添加量增大,混合灰熔融温度呈现先降低后升高的趋势,这是由于生物质挥发分去除导致灰形成多孔结构,煤灰进入孔隙后灰变形增强,熔点降低,但孔隙较大也会使高熔点材料的骨架作用更明显。李振珠等^[14]分别掺混比例 10%–70% 的花生壳、玉米秸秆和松木屑研究生物质对呼盛褐煤灰熔融特性的影响,发现混合灰的熔融温度与生物质掺混比例呈非线性变化且比未掺混时熔融温度低,其中,灰熔融温度出现波动与莫来石的生成和消失有关;而灰熔融温度降低则与高熔点硅线石含量降低、低熔点钙长石含量增加和低熔点白榴石与斜辉石的生成有关。刘涛等^[28]研究加入稻草、玉米秸秆和棉秆的鲍店煤的灰熔融特性,发现在掺混比为 10%–30% 时,随每种生物质掺混比增加,混合灰的灰熔点均逐渐降低;但在掺混比为 40%–90% 时,加入不同生物质的混合灰随掺混比变化的趋势则不相同,混合灰熔点降低可能与作为“骨架”的硅铝氧化物含量减少和形成低熔点结合物 CaSiO_3 等有关。

2.1.2 残炭对灰熔融特性的影响

农林废弃生物质和煤共气化过程中产生残炭是因为不完全燃烧,不完全燃烧与气化炉结构、空气量配比和原料粒度等都有关系^[29]。残炭对单一煤灰和生物质与煤混合灰熔融性的影响规律基本一致,即随着残碳含量的增加,样品灰熔融特征温度均呈现先升高后降低再升高的趋势,但其影响程度因残碳含量、生物质种类及添加比例的不同而略有差异。马艳芳等^[30,31]分别向神华煤和神木煤中加入碳,发现随着含碳量增加,灰熔融温度呈现先升高后降低再升高的趋势,只是在初始含碳量为 3%–8% 时对灰熔融温度影响不大,均在 40 °C 以内,在含碳量超过 10% 时则有明显提高灰熔融

温度的作用。任俊斌^[32]发现在弱还原性气氛下,掺混 20% 松木屑的乌海烟煤灰随着煤灰中残炭含量的增加,混合灰的熔融特征温度呈现先升高后降低的趋势,且在残炭含量为 2.5% 时熔融温度升高了 60 °C;而掺混 50% 松木屑的乌海烟煤灰随着煤灰中残炭含量的增加,混合灰的熔融特征温度呈现先升高后降低再升高的趋势。出现这一规律的原因为一定含量的残炭在特定温度下与铁反应会形成高熔点的 Fe-C 共熔体(Fe_xC_y),使得灰熔融温度升高;随着残炭含量继续增加,因炭具有还原性会使得混合灰内部形成还原性气氛, Fe_xC_y 逐渐被还原,熔点逐渐降低;但当残炭含量再进一步增加,煤灰中的焦达到一定含量后,焦与焦通过熔融煤灰的黏结作用形成不熔骨架,进而导致熔融温度会再次出现升高趋势。

2.1.3 混合灰熔融特性的预测方法

灰熔融特性不仅可以通过实验方法利用仪器测得,众多研究者也采用一些方法来预测。预测方法包括关注较多的神经网络建模、FactSage 热力学计算、三元平衡相图和线性回归等。Yin 等^[33]利用神经网络模型预测煤灰熔点与组成之间的关系,相较于经验总结等方式更为直接简便。Seggiani^[34]考虑 49 个化学参数包括九种氧化物、碱、酸和白云石等,建立回归方程描述还原气氛下不同种类的煤与生物质灰熔融温度与临界黏性温度随灰成分变化关系。陈雪莉等^[35]采用多元线性回归分析的方法,以改进的酸碱比为主要参数建立生物质混煤灰流动温度预测模型,检验发现模型预测效果较好。殷炳毅^[36]采用线性和非线性回归方法,求解生物质混煤灰分组成与灰熔融特征温度的回归方程式,发现线性回归方程预测灰熔点的标准差在 40 °C 左右。Li 等^[37]利用 FactSage 计算伪三元相图 $\text{CaO-FeO-(Al}_2\text{O}_3)_{0.18}(\text{SiO}_2)$,根据矿物转变为液相的温度可以反映样品的熔点变化,探讨栗壳和稻壳对低熔点煤灰熔融特性的影响及其调控机制。Liang 等^[38]采用传统的线性回归、FactSage 计算和反向传播(BP)神经网络模型预测煤灰变形温度。线性回归可以预测煤灰变形温度的变化趋势,但预测结果不太令人满意;FactSage 的计算结果又与实验值有较大的偏差;BP 神经网络模型预测结果可以获得较好的精度。

此外,还有一些比较新颖的预测方法,如结合 HT-Ig(B/A) 分析和综合稳定性指数、共晶形成势、碱土金属(AAEM)中钙贡献偏差考虑等。Reinmüller

等^[39]基于形成液渣的网络理论和残留固体矿物相的聚变行为,建立半球形温度与酸碱比的关系图 HT-Ig(B/A),通过热化学计算矿物存在的固体矿物相预测灰熔融温度。Oladejo 等^[40]提出了一种新的用于生物质混煤灰熔变预测方法,主要通过对稳定性指数、共晶形成势和 AAEM 中钙贡献偏差这三个参数的综合评估预测混合物 DT 和 FT 的变化。

2.2 混合灰渣的黏温特性

农林废弃生物质灰与煤灰渣熔体都可以看成是一种硅酸盐熔体,硅酸盐熔体的微观结构可分为桥氧(BO)和非桥氧(NBO),桥氧键中的氧原子连接两个硅原子,非桥氧键中的氧原子连接一个硅原子,如图 1 所示,其中,非桥氧键对灰渣黏度是很关键的结构。煤灰在高温下形成的熔融灰渣的网络结构理论^[41,42]可以解释煤灰中主要化学组成对黏度的影响,将灰化学组成分为网络形成者、网络修正者、两性物质三种。作为网络形成者的组分阳离子,通常占据四面体的位置,是网络形成的基础,起到增加黏度的作用;作为网络修正者的组分阳离子,对形成的网络结构具有破坏作用,起到降低黏度的作用;对于两性物质,根据它们在熔体中的配位数表明其既可以作为网络形成者也可以作为网络修正者^[43]。



图 1 非桥氧键(左)和桥氧键(右)示意图

Figure 1 Schematic diagram of non-bridging oxygen key (left) and bridging oxygen key (right)

灰渣的黏度是衡量灰渣熔化时动态特性的指标。采用液态排渣的气化炉对灰渣黏温特性有一定要求。灰渣黏度过高易堵塞排渣口,但灰渣黏度过低又会加速磨损进而缩短耐火层寿命。通常要求液态排渣气化炉的排渣黏度为 5–10 Pa·s,最高不超过 25 Pa·s^[44]。

随着气化技术的发展,煤消耗量的日益增多,较多学者对气化性能较差的煤种的熔融特性和黏温特性进行研究,以期进行改善利用,往往采用额外添加助熔剂的方法。董志龙^[45]发现向具有高熔点的鹤岗煤灰添加 CaCO_3 可降低煤灰熔融温度且可促进结晶渣向玻璃渣转换。许洁等^[46]向高钙的山鑫煤中添加 SiO_2 降低煤灰熔点同时改善黏温特性,使灰渣由结晶渣转变为玻璃渣,这是由于形成了 $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}_{+3},\text{Al})_6(\text{Si,Al})_6\text{O}_{20}$ 低温共熔物。马雅诗

等^[47]向山西高铝煤中分别添加黏土、石灰石和两者的复合助熔剂,发现三者均使熔点降低并一定程度改善黏温特性,只是复合助熔剂的效果更好,不仅可以降低临界黏度温度,还可促使灰渣由结晶渣转为玻璃渣。

生物质与煤共气化也是一种调节煤灰黏温特性的方法。生物质本身的灰成分特征使得其可以起到助熔剂的作用。高熔点煤中掺混农林废弃生物质进行气化,不仅可以降低灰熔融温度,还可以改善煤的黏温特性,进而改变煤种适应性,拓宽选择范围。刘涛等^[28]利用高温黏度计研究掺混比均为 10% 的稻草、玉米秸秆、棉秆对鲍店煤灰黏温特性的影响。发现在一定程度上加入掺混比 10% 的生物质均能改善鲍店煤灰的黏温特性,可使操作温度下限降低约 20 ℃,并且发现熔渣黏度迅速增加是由于生成钙长石。戚奕^[43]发现,玉米秸秆和稻秸秆与神华烟煤混合气化均可以有效改善煤的黏温特性,是由于混合灰中含有大量碱金属氧化物 K_2O ,降低了黏度。神华烟煤中掺混 10% 稻秸秆和掺混 30% 玉米秸秆时,液态排渣的效果最好。

黏度预测模型可以根据相态分为完全液相和固液混合两类,也可以根据流体性质划分,将完全液相的熔体看为牛顿流体,固液混合的熔体看为非牛顿流体^[42]。预测模型的选择需要基于流动机理和组成结构,并根据数据回归不断修正经验公式。煤灰黏度模型有很多,包括 Lakatos 模型、Urbain 模型和 Riboud 模型等^[48]。目前,对混合灰黏度预测模型的研究报道较少,可以在煤灰黏度预测模型的基础上进行修正。吉恒松等^[49]研究弱还原性气氛下玉米秸秆质掺混量对神华烟煤黏温特性的影响。发现在玉米秸秆掺混量为 20% 时,灰渣的临界黏温和操作温度均降到最低,并通过结合 Urbain 均相模型、Einstein-Roscoe 非均相模型和 FactSage 软件计算不同温度下的液相含量,最终得出适合混合灰渣的黏度预测经验公式。

3 混合灰中碱/碱土金属对共气化的影响

在生物质与煤气化过程中,由于生物质样品中碱/碱土金属含量较高,其对气化过程的影响不容忽视。气化过程可分为两部分,一部分是有机物质转化为产物(合成气、炭和焦油);另一部分是无机物质转化为灰渣。碱/碱土金属释放特性与物料的热转化过程密不可分,一些以无机盐如 KCl 、 $NaCl$ 等的形式蒸发到气相中;另一些以化学键形式结合到官能团上的碱/碱土金属还可通过发生取代反

应释放^[50]。碱/碱土金属的存在不仅可以对生物质与煤共气化过程起到催化作用,某一种或几种碱/碱土金属的变化还会对灰渣的熔融特性、结渣特性和黏温特性产生影响。

3.1 混合灰中碱/碱土金属对气化反应活性的影响

农林废弃生物质中有较高含量的碱/碱土金属(K 、 Na 、 Ca 、 Mg),可作为天然的催化剂。许多学者研究发现,农林废弃生物质灰中保留的碱金属也能起到催化作用。Brown 等^[51]利用 TGA 分析柳枝稷灰在与伊利诺斯州六号煤混合物中显示出的催化活性,发现在生物质灰与煤比例为 9:1 时的气化活性为单独煤气化的八倍。朱志辉等^[52]发现,麦灰和松灰均能对煤焦气化产生催化效果,且碱金属含量较高的麦灰效果更好。同时发现,随着生物质掺混比增加,催化效果增加,煤焦的反应活性更高。赵振虎^[53]发现,松灰和麦灰对煤焦均有较好的催化效果,且松灰催化效果好于麦灰,还认为生物质固有矿物质含量与其挥发状况的综合结果对气化活性产生影响。

许多学者认为,农林废弃生物质与煤共气化过程存在某种“协同效应”,有利于提高气化反应活性和增大合成气产率。卫俊涛等^[54]发现,煤与稻草共气化过程整体呈协同促进作用,掺混稻草有利于提高煤焦整体气化反应活性,且对高阶煤焦的促进作用更显著。活性 K 和 Ca 的转化特性是影响煤-稻草共气化过程协同行为演变的主要原因。Howaniec 等^[55]发现,生物质灰在生物质与煤共气化过程中起到催化作用,使共气化过程存在协同效应进而增大合成气产率和产生较多氢气组分。

农林废弃生物质与煤共气化过程的协同作用强度随反应进行而不断发生变化,活性 AAEM 的转化失活特性(AAEM 挥发及与其他惰性矿物质反应)都会影响协同作用。同时共气化过程有时也会出现抑制效应,此时碱/碱土金属总以惰性硅酸盐或硅铝酸盐的形式存在。Rizkiana 等^[56]发现,有较高含量的碱/碱土金属、低的硅含量褐藻灰和大叶藻灰对煤焦的催化作用明显,能产生更多的气体组分。而有较高含量硅的水稻灰和秸秆灰阻碍了其对于煤焦的催化。Masnadi 等^[57]发现,柳枝稷和锯末与煤的共气化过程中碱/碱土金属与某些矿物发生二次反应,形成抑制气体产生的惰性硅铝酸盐化合物(如 $KAlSiO_4$ 和 $KAlSi_3O_8$ 等)。

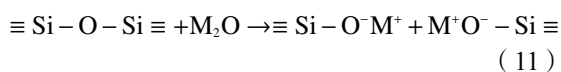
农林废弃生物质中 AAEM 的催化作用和焦的

化学结构是影响共热解焦气化活性的主要因素。Yu等^[58]利用拉曼光谱仪研究炭气化过程中固有AAEM的含量和化学形式对碳结构演化的影响,发现水溶性和离子交换性AAEM均表现出抑制碳结构顺序增加的作用和降低了半焦气化的活化能。余俊钦等^[59]以稻草灰和棉秆灰为添加剂探究对遵义无烟煤煤焦气化反应特性的影响,发现添加生物质灰有利于煤焦活性矿物质含量的增加和碳结构有序化程度的降低,进而提高了气化反应活性,且含有较高含量碱金属的棉秆灰的效果更好。

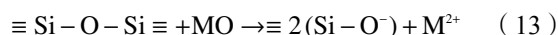
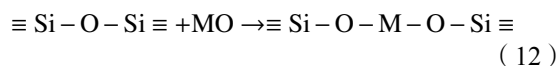
3.2 混合灰中碱/碱土金属对黏温特性的影响

农林废弃生物质灰中含有大量的碱金属(Na_2O 和 K_2O)和碱土金属(CaO 和 MgO)通常是网络修正者,起着降低灰渣黏度的作用。碱金属含量高于10%时,阳离子的渗透作用使得原本稳定的四面体网络结构松散甚至解体,成为松散且不稳定的Si-O环主体结构,进而使得灰渣流动性增强,黏度明显降低^[60]。Ge等^[61]发现随着 $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比值的降低,相同温度下的矿渣黏度降低,矿渣结构的聚合度也降低。且在高温下,矿渣黏度和 $\text{BO}/(\text{BO}+\text{NBO})$ 均与 $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比值呈线性关系。Chen等^[62]发现氧化钠提供了破坏BO和矿渣网络结构的 O^{2-} 离子,随着氧化钠含量的增加,NBO组分增加,矿渣结构解聚,导致矿渣黏度的降低。在液相线温度下,随着氧化钠含量的增加,渣呈结晶趋势,由玻璃渣转变为结晶渣。Ge等^[63]发现,随着 $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ 比值的降低,矿渣黏度有增加的趋势,聚合度有所提高,并使渣由结晶渣转变为玻璃渣。Xu等^[64]研究加入不同含量秸秆后的混合灰黏度变化和临界黏温的变化情况。发现秸秆掺混量20%时有效降低混合灰样黏度,且临界黏温和操作温度均达到最小值。通过网络结构分析加入不同秸秆含量后混合灰中NBO/BO的变化,发现秸秆掺混量20%时,NBO增多,BO降低,网络结构受到破坏使黏度降低。

碱金属使灰熔体网络结构中的桥氧键BO转变为非桥氧键NBO,反应如下:



碱土金属氧化物可能通过以下两种途径来破坏键,这使得 SiO_2 的网络结构解聚、松散;且熔体中二价阳离子(Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})与网络中未达到键饱和的 O^{2-} 相连接,使得网络结构进一步被破坏。



3.3 混合灰中碱/碱土金属对结渣特性的影响

农林废弃生物质灰中碱金属和碱土金属氧化物含量较高且易挥发,释放到气相中经历一系列复杂的化学反应会形成氯化物、硫酸盐以及硅铝酸盐等,容易发生积灰结渣、腐蚀等危害设备运行的问题。农林废弃生物质与煤以合适的比例混合时可以使混合灰中碱金属含量下降,提高农林废弃生物质灰熔点,减少因单独使用农林废弃生物质气化而引起的灰沉积、烧结和结渣等。为防止实际生产过程因结渣严重而停炉,许多学者研究判断结渣趋势的方法,并通过农林废弃生物质混煤等方式改善结渣问题。

结渣是由于灰颗粒间发生烧结和熔融,烧结和熔融在高温下是相连的阶段,烧结阶段灰样的收缩率通常在20%以内^[3]。烧结是指粉末状物质受热后互相黏结成团的现象,烧结后粉状颗粒会结块,使物料结实致密、容重增加。烧结温度也是一个评价灰结渣特性的重要指数,通常烧结温度低的灰结渣倾向高^[65]。

沾污烧结如果按照初始沉积物富集的成分不同,主要可以分为碱金属化合型沾污和钙化物型沾污。Zhou等^[66]研究木屑灰对高熔点山西煤和低熔点神华煤烧结行为的影响,发现高比例的木屑灰促进山西煤灰烧结,但抑制神华煤灰烧结。这与灰中钙含量密切相关,一定范围含量的钙可促进煤灰烧结,而钙含量的持续增加会抑制烧结。Fan等^[67]研究了高硅铝煤灰对富钾生物质煤灰烧结熔变行为的影响,棉渣灰中钾含量很高,主要包括氯化钾、硫酸钾和碳酸钾等。发现随着煤灰含量0-50%变化,沙咀子煤与棉渣混灰、平朔煤与棉渣混灰的烧结程度都逐渐降低,熔点先降低再增加。

灰中某些矿物质及反应形成的低温共熔体对结渣过程有重要影响,不仅包括碱金属硫酸盐、硫酸钙以及钠、钾、钙与硫酸盐的共晶体等^[68],还有碱金属硅酸盐和透辉石等共晶混合物。Fan等^[69]研究了花生壳灰对高熔点煤(焦作煤和高岭煤)灰初始烧结和熔变温度的影响,发现花生壳灰质量比的增加导致花生壳/煤灰混合物的初始烧结温度持续降低,这是由于生成硅酸钾、冰长石、硫化钾和透辉石等矿物。Zhou等^[70]研究了添加生物质灰

对准东煤灰烧结行为的影响,发现玉米秸秆和稻壳灰促进了准东煤灰的烧结行为,而木屑灰抑制了准东煤灰的烧结行为。加入玉米秸秆可增加氯的含量,促进低熔化温度下碱硅酸盐的形成。加入稻壳促进形成硅灰石和钙长石,与煤灰中的钙铝黄长石反应形成低温共熔体。烧结后,在玉米秸秆和稻壳与煤灰共混物中形成了大量的非晶相物质。

煤与农林废弃生物质成分差异较大,故煤灰结渣特性参数可作为参考,但是并不完全适用。阎维平等^[71]用不同参数对 11 种常见生物质灰渣的结渣特性进行判断,认为软化温度及铁钙比不适用于生物质,碱酸比、硅铝比和硅比对生物质有一定的适用性。除了常规依靠参数对结渣特性进行判断,也有一些人提出通过图像进行判别的新方法。Pang 等^[72]提出一种新的基于图像分析并结合传统灰融合试验、膨胀法和烧结强度试验的技术,用于表征高温下的生物质、煤和煤/生物质混合物的灰样的行为,能够提供烧结点、膨胀点、初始变形和流动温度等,能够较好的预测结渣倾向。

4 结语与展望

农林废弃生物质灰中含有较多的碱金属与碱土金属,可以降低熔点,改善黏温特性,并起到催化作用提高气化反应活性,但也可能导致烧结结渣等问题。本文综述了近年来关于农林废弃生物质与煤共气化灰渣的熔融特性、黏温特性和结渣特性等相关研究,得到以下结论。

农林废弃生物质灰与煤灰的组成相似,但含量有较大差异。农林废弃生物质灰与煤灰相比, MgO 、 K_2O 、 Na_2O 和 P_2O_5 的含量较高, Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 的含量较低。

石榴石和钙长石等低温共熔物的生成导致混

合灰熔点下降。灰熔点的预测方法有很多种,包括神经网络建模、FactsSage 热力学计算、三元平衡相图和线性回归等。此外,还有一些近年来提出的方法,如结合 HT-Ig(B/A) 分析和综合稳定性指数、共晶形成势、碱土金属(AAEM)中钙贡献偏差等。

煤中掺混某些农林废弃生物质后可一定程度改善灰的黏温特性,这是由于农林废弃生物质灰分中的碱/碱土金属可以破坏灰渣高温网络结构。混合灰的黏度预测模型可在原有的模型上修正,使其更加适用于混合灰。

农林废弃生物质灰的加入使混合灰中引入了较多的碱/碱土金属,有利于提高共气化反应活性,但同时也容易导致产生烧结结渣。碱金属硫酸盐、碱金属硅酸盐、硫酸钙、透辉石以及钠、钾、钙与硫酸盐的共晶体的生成易引发结渣,可以通过相关参数结合图像判别结渣趋势进行预防。

笔者认为,针对农林废弃生物质和煤共气化灰渣未来的研究重点应集中在以下几个方面。

关于掺混比对混合灰熔融特性的影响研究较多,但因原料复杂且差异较大,仍缺乏对组成变化时的指导性,矿物转化的演变机理等需进一步剖析。

关于混合灰黏温特性的研究较少,包括探究农林废弃生物质组成变化对黏温特性的改善、流动性机理分析以及预测模型的建立等。应该在此方面开展更多的研究,以期指导以气流床气化为代表的液态排渣气化炉稳定运行。

农林废弃生物质气化过程中碱/碱土金属引发的结渣问题是需要预防的,因此,需要对混合灰结渣趋势判定开展深入研究,以建立更简单直观且可靠的判断方法。

参考文献

- [1] 王冀,孔令学,白进,李怀柱,郭振兴,白宗庆,李文. 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 Ling-xue, BAI Jin, Li Huai-zhu, GUO Zhen-xing, BAI Zong-qing, LI Wen. Research progress on the influence of residual carbon on the fluidity of coal gasification ash[J]. Clean Coal Technol, 2021, 27(1): 181-192.)
- [2] 郭庆华,卫俊涛,龚岩,于广锁. 烟煤-稻草混合焦样共气化过程协同行为机理研究[J]. 燃料化学学报, 2018, 46(4): 399-405. (GUO Qing-hua, WEI Jun-tao, GONG Yan, YU Guang-suo. Study on synergistic behavior mechanism of bituminous coal-straw blended coke gasification process[J]. J Fuel Chem Technol, 2018, 46(4): 399-405.)
- [3] 王立群,张羽钧,马亮. 生物质与煤共气化灰熔融和结渣特性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(4): 1307-1315. (WANG Li-qun, ZHANG Yu-jun, MA Liang. Melting and slagging characteristics of ash from biomass and coal co-gasification[J]. J Cent South Univ(Sci Technol), 2021, 52(4): 1307-1315.)
- [4] 骆俊杉,吕随明,樊红莉,李风海. 稻壳灰对神木煤灰熔融特性的影响研究[J]. 山东化工, 2018, 47(23): 1-3. (LUO Jun-shan, LU Sui-ming, FAN Hong-li, LI Feng-hai. Effect of biomass on ash fusion characteristics of Shenmu coal[J]. Shandong Chem Ind, 2018, 47(23): 1-3.)
- [5] LOLJA S A, HAXHI H, DHIMITRI R, DRUSHKU S, MALJA A. Correlation between ash fusion temperatures and chemical composition in Albanian coal ashes[J]. Fuel, 2002, 81(17): 2257-2261.

- [6] VASSILEV S V, KITANO K, TAKEDA S, TSURUE T. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility[J]. Fuel Process Technol, 1995, **45**(1): 27–51.
- [7] 董信光, 李荣玉, 刘志超, 周新刚, 殷炳毅. 生物质与煤混燃的灰分特性分析[J]. 中国电机工程学报, 2009, **29**(26): 118–124.
(DONG Xin-guang, LI Rong-yu, LIU Zhi-chao, ZHOU Xin-gang, YIN Bing-yi. Ash characteristics analysis of biomass and coal co-combustion[J]. Proc CSEE, 2009, **29**(26): 118–124.)
- [8] LI F, HUANG J, FANG Y, WANG Y. The effects of leaching and floatation on the ash fusion temperatures of three selected lignites[J]. Fuel, 2011, **90**(7): 2377–2383.
- [9] LIU B, H Q, JIANG Z, XU R, HU B. Relationship between coal ash composition and ash fusion temperatures[J]. Fuel, 2013, **105**(3): 293–300.
- [10] 刘勇晶, 郭延红, 刘胜华. 煤灰成分对煤灰熔融特性的影响[J]. 煤炭转化, 2013, **36**(1): 68–71.
(LIU Yong-jing, GUO Yan-hong, LIU Sheng-hua. Effect of coal ash composition on coal ash melting characteristics[J]. Coal Convers, 2013, **36**(1): 68–71.)
- [11] SSONG W J, TANG L H, Zhu X D, WU Y Q, ZHU Z B, KOYAMA S. Effect of coal ash composition on ash fusion temperature[J]. Energy Fuels, 2010, **24**(1): 182–189.
- [12] ZHANG W, HUANG S, WU S, WU Y, GAO J. Ash fusion characteristics and gasification activity during biomasses co-gasification process[J]. Renewable Energy, 2020, 147.
- [13] 李沙沙, 王思学, 朱森, 王红艳, 史洪伟. 生物质添加对朱仙庄煤灰熔融特性的影响[J]. 宿州学院学报, 2015, **30**(11): 112–114.
(LI Sha-sha, WANG Si-xue, ZHU Miao, WANG Hong-yan, SHI Hong-wei. Effect of biomass addition on melting characteristics of Zhuxianzhuang coal ash[J]. J Suzhou Univ, 2015, **30**(11): 112–114.)
- [14] 李振珠, 李凤海, 马修卫, 马名杰, 薛兆民. 生物质对呼盛褐煤灰熔融特性的影响[J]. 化工进展, 2015, **34**(3): 710–714.
(LI Zhen-zhu, LI Feng-hai, MA Xiu-wei, MA Ming-jie, XUE Zhao-min. Effect of biomass on melting characteristics of Husheng lignite ash[J]. Chem Ind Eng Prog, 2015, **34**(3): 710–714.)
- [15] 穆林, 褚福星, 翟镇德, 李通, 陈博文, 尚妍, 尹洪超. 生物质与烟煤灰的理化特性及混合灰熔融特性研究[J]. 可再生能源, 2021, **39**(1): 1–7.
(MU Lin, CHU Fu-xing, ZHAI Zhen-de, LI Tong, CHEN Bow-wen, SHANG Yan, YIN Hong-chao. Study on physicochemical properties of biomass and soot and melting characteristics of mixed ash[J]. Renewable Energy, 2021, **39**(1): 1–7.)
- [16] 毛燕东, 怀俊天, 芦涛, 刘雷, 李克忠. 新疆气化用煤煤质特点及结渣性研究[J]. 煤炭学报, 2020, **45**(4): 1527–1535.
(MAO Yan-dong, HUAI Jun-tian, LU Tao, LIU Lei, LI Ke-zhong. Coal characteristics and slagging property of Xinjiang coal for gasification[J]. J China Coal Soc, 2020, **45**(4): 1527–1535.)
- [17] 袁海平, 梁钦锋, 刘海峰, 龚欣. 煤灰在高温下的流变特性研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(10): 1167–1171.
(YUAN Hai-ping, LIANG Qin-feng, LIU Hai-feng, GONG Xin. Rheological properties of coal ash at high temperatures[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(10): 1167–1171.)
- [18] 徐美玲, 李凤海, 李振珠. 生物质对高灰熔点煤灰熔融特性的调控机制[J]. 化学工程, 2016, **44**(1): 69–74.
(XU Mei-ling, LI Feng-hai, LI Zhen-zhu. Effects of biomass on coal ash melting characteristics at high ash melting point[J]. Chem Eng, 2016, **44**(1): 69–74.)
- [19] HE C, CAO F, WEI Y, ZHAO Z, CUI L, QIN Y, VASSILEV S V, VASSILEVA C G. Morphological changes and ash fusibility of coal, rice straw and their mixture during CO₂ gasification[J]. Fuel, 2021, **292**: 120372.
- [20] QIN Y H, FENG M M, ZHAO Z B, VASSILEV S V, FENG J, VASSILEVA C G, LI W Y. Effect of biomass ash addition on coal ash fusion process under CO₂ atmosphere[J]. Fuel, 2018, **231**: 417–426.
- [21] ZHANG L, WANG J, SONG X, BAI Y, YAO M, YU G. Influence of biomass ash additive on fusion characteristics of high-silicon-aluminum coal ash[J]. Fuel, 2020, **282**: 118876.
- [22] 李寒旭, 陈方林. 配煤降低高灰熔融性淮南煤灰熔点的研究[J]. 煤炭学报, 2002, **27**(5): 529–533.
(LI Han-xu, CHEN Fang-lin. Study on coal blending to reduce the melting point of huainan coal ash with high ash fusibility[J]. J China Coal Soc, 2002, **27**(5): 529–533.)
- [23] HAYKIRI-ACMA H, YAMAN S, KUCUKBAYRAK S, MORCALI M H. Does blending the ashes of chestnut shell and lignite create synergistic interaction on ash fusion temperatures?[J]. Fuel Process Technol, 2015, **140**: 165–171.
- [24] 唐建业, 陈雪莉, 乔治, 刘爱彬, 王辅臣. 添加秸秆类生物质对长平煤灰熔融特性的影响[J]. 化工学报, 2014, **65**(12): 4948–4957.
(TANG Jian-ye, CHEN Xue-li, QIAO Zhi, LIU Ai-bin, WANG Fu-chen. Effects of adding straw biomass on melting characteristics of Changping coal ash[J]. J Chem Ind Eng, 2014, **65**(12): 4948–4957.)
- [25] 马修卫, 李凤海, 马名杰, 房倚天. 长治煤与生物质混合灰熔融特性研究[J]. 燃料化学学报, 2018, **46**(2): 129–137.
(MA Xiu-wei, LI Feng-hai, MA Ming-jie, FANG Yi-tian. Study on melting characteristics of changzhi coal and biomass mixed ash[J]. J Fuel Chem Technol, 2018, **46**(2): 129–137.)
- [26] 任俊斌, 李俊国, 张永奇, 王志青, 李凤海, 房倚天. 生物质与烟煤混合灰熔融特性影响因素的研究[J]. 燃料化学学报, 2017, **45**(11): 1317–1322.
(REN Jun-bin, LI Jun-guo, ZHANG Yong-qi, WANG Zhi-qing, LI Feng-hai, FANG Yi-tian. Study on melting characteristics of biomass and bituminous coal ash[J]. J Fuel Chem Technol, 2017, **45**(11): 1317–1322.)
- [27] FANG X, JIA L. Experimental study on ash fusion characteristics of biomass[J]. Bioresour Technol, 2012, **104**: 769–774.
- [28] 刘涛, 陈雪莉, 李德侠, 刘霞, 梁钦锋. 生物质与煤混合灰的熔融及黏温特性[J]. 化工学报, 2012, **63**(4): 1217–1225.
(LIU Tao, CHEN Xue-li, LI De-xia, LIU Xia, LIANG Qin-feng. Fusion and viscosity-temperature characteristics of biomass and coal mixed ash[J]. J Chem Ind Eng, 2012, **63**(4): 1217–1225.)

- [29] 杨玉泰, 蒲增万. 灰渣中的残碳测定[J]. 节能, 1984, (1): 28+21.
(YANG Yu-tai, PU Zeng-wan. Determination of residual carbon in ash and slag[J]. Energy Conserv, 1984, (1): 28+21.)
- [30] 马艳芳. 提高神华煤灰熔融温度和熔融性的研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2008.
(MA Yan-fang. Study on improving the melting temperature and fusibility of Shenhua coal ash[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2008.)
- [31] 董一真, 黄镇宇, 舒红宁, 周俊虎, 岑可法. 残碳对锅炉结渣影响的试验研究[J]. 电站系统工程, 2006, (3): 10-12.
(DONG Yi-zhen, HUANG Zhen-yu, SHU Hong-ning, ZHOU Jun-hu, Cen Ke-fa. Experimental study on the effect of residual carbon on slagging of boiler[J]. Power Syst Eng, 2006, (3): 10-12.)
- [32] 任俊斌. 生物质与煤共气化过程中混合灰熔融特性的研究[D]. 太原: 中国科学院大学, 2018.
(REN Jun-bin. Study on melting characteristics of mixed ash during biomass and coal co-gasification[D]. Taiyuan: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.)
- [33] YIN C, LUO Z, NI M, CEN K. Predicting coal ash fusion temperature with a back-propagation neural network model[J]. Fuel, 1998, 77(15): 1777-1782.
- [34] SEGGIANI M. Empirical correlation of the ash fusion temperatures and temperature of critical[J]. Fuel, 1999, 78(9): 1121-1125.
- [35] 陈雪莉, 刘涛, 刘霞, 刘海峰. 掺混生物质对煤灰熔点的影响及混合灰流动温度预测[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(11): 41-46.
(CHEN Xue-li, LIU Tao, LIU Xia, LIU Hai-feng. Effect of biomass mixture on coal ash melting point and prediction of ash flow temperature[J]. Proc CSEE, 2012, 32(11): 41-46.)
- [36] 殷炳毅. 生物质混煤的灰熔融特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2008.
(YIN Bing-yi. Study on ash melting characteristics of biomass blended coal[D]. Jinan: Shandong University, 2008.)
- [37] LI F, YU B, WANG G, FAN H, WANG T, GUO M, FANG Y. Investigation on improve ash fusion temperature (AFT) of low-AFT coal by biomass addition[J]. Fuel Process Technol, 2019, 191: 11-19.
- [38] LIANG W, WANG G, NING X, ZHANG J, LI Y, JIANG C, ZHANG N. Application of BP neural network to the prediction of coal ash melting characteristic temperature[J]. Fuel, 2020, 260: 116324.
- [39] REINMÖLLER M, KLINGER M, SCHREINER M, GUTTE H. Relationship between ash fusion temperatures of ashes from hard coal, brown coal, and biomass and mineral phases under different atmospheres: A combined FactSage™ computational and network theoretical approach[J]. Fuel, 2015, 151: 118-123.
- [40] OLADEJO J M, ADEGBITE S, PANG C, LIU H, LESTER E, WU T. In-situ monitoring of the transformation of ash upon heating and the prediction of ash fusion behaviour of coal/biomass blends[J]. Energy, 2020, 199: 117330.
- [41] VARGAS S, FRANDSEN F J, DAM-JOHANSEN K. Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates[J]. Prog Energ Combust, 2001, 27(3): 237-429.
- [42] 李文, 白进. 煤的灰化学[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
(LI Wen, BAI Jin. Ash Chemistry of Coal[M]. Beijing: Science Press, 2013.)
- [43] 戚奕. 神华烟煤与秸秆混合气化灰渣的黏温特性研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
(QI Yi. Study on viscosity-temperature characteristics of ash and slag of Shenhua bituminous coal and straw gasification[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019.)
- [44] 王磊. 液态排渣气化炉用煤的认识[J]. 化学工程与装备, 2016, 5: 178-181.
(WANG Lei. Understanding of coal used in liquid slagging gasifier[J]. Chem Eng Eq, 2016, 5: 178-181.)
- [45] 董志龙. 煤灰分及CaCO₃对鹤岗煤灰熔融性和黏温特性影响研究[J]. 煤化工, 2021, 49(03): 72-76.
(Dong Zhi-long. Effects of coal ash content and CaCO₃ on fusibility and viscosity-temperature characteristics of hegang coal ash[J]. Coal Chem Ind, 2021, 49(03): 72-76.)
- [46] 许洁, 刘霞, 张庆, 赵锋, 郭庆华, 于广锁, 王辅臣. 高钙山鑫煤灰熔融及黏温特性分析[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(20): 46-51.
(XU Jie, LIU Xia, ZHANG Qing, ZHAO Feng, GUO Qing-hua, YU Guang-suo, WANG Fu-chen. Research on ash fusibility and viscosity-temperature characteristics of high-calcium Shanxin coal ash[J]. Proc CSEE, 2013, 33(20): 46-51.)
- [47] 马雅诗, 胡晓飞, 刘霞, 郭庆华, 于广锁. 山西典型高铝煤灰熔融及黏温特性改性实验研究[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(11): 1303-1309.
(MA Ya-shi, HU Xiao-fei, LIU Xia, GUO Qing-hua, YU Guang-suo. Study on ash fusion and viscosity temperature characteristics modification of Shanxi typical high aluminum coal[J]. J Fuel Chem Technol, 2017, 45(11): 1303-1309.)
- [48] 许洁. 典型煤灰与混合灰熔融特性及粘温特性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
(XU Jie. Study on the fusibility and viscosity-temperature characteristics of typical coal ash and blended ash[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015.)
- [49] 吉恒松, 李振强, 周言, 戚奕, 何志霞. 生物质与烟煤混合灰渣黏温特性研究[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(1): 11-19.
(JI Heng-song, LI Zhen-qiang, ZHOU Yan, QI Yi, HE Zhi-xia. Study on viscosity-temperature characteristics of ash and slag mixed with biomass and bituminous coal[J]. J Fuel Chem Technol, 2021, 49(1): 11-19.)
- [50] 汪来松, 宋云彩, 冯杰, 李文英. 生物质中碱/碱土金属在共气化过程中的作用机制研究进展[J]. 煤炭学报, 2021, 46(S1): 1-9.
(WANG Lai-song, SONG Yun-yun, FENG Jie, LI Wen-ying. Research progress on the mechanism of alkali/alkaline earth metals in biomass gasification[J]. J China Coal Soc, 2021, 46(S1): 1-9.)
- [51] BROWN R C, LIU Q, NORTON G. Catalytic effects observed during the co-gasification of coal and switchgrass[J]. Biomass Bioenergy, 2000, 18(6): 499-506.
- [52] 朱志辉, 李冰浪. 恒温下生物质灰对煤焦气化的影响[J]. 电力科学与工程, 2017, 33(8): 67-71.

- (ZHU Zhi-hui, LI Bing-lang. Effect of biomass ash on coal char gasification under constant temperature[J]. *Electr Power Sci Eng*, 2017, **33**(8): 67–71.)
- [53] 赵振虎. 烟煤掺混生物质在CO₂气氛下气化的特性研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2013.
(ZHAO Zhen-hu. Study on gasification characteristics of bituminous coal mixed with biomass in CO₂ atmosphere[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2013.)
- [54] 卫俊涛, 郭庆华, 龚岩, 于广锁. 煤和生物质混合焦样CO₂共气化过程协同行为演变机理研究[C]//第三届能源转化化学与技术研讨会, 2018.
(WEI Juntao, GUO Qinghua, GONG Yan, YU Guangsuo. Synergistic Behavior evolution mechanism of CO₂ co-gasification of coal and biomass mixed coke[C]// The 3rd International Conference on Energy Conversion Chemistry and Technology, 2018.)
- [55] HOWANIEC N, SMOLIŃSKI A. Effect of fuel blend composition on the efficiency of hydrogen-rich gas production in co-gasification of coal and biomass[J]. *Fuel*, 2014, **128**: 442–450.
- [56] RIZKIANA J, GUAN G, WIDAYATNO W B, HAO X, LI X, HUANG W, ABUDULA A. Promoting effect of various biomass ashes on the steam gasification of low-rank coal[J]. *Appl Energy*, 2014, **133**: 282–288.
- [57] MASNADI M S, GRACE J R, BI X T, LIM C J, ELLIS N. From fossil fuels towards renewables: Inhibitory and catalytic effects on carbon thermochemical conversion during co-gasification of biomass with fossil fuels[J]. *Appl Energy*, 2015, **140**: 196–209.
- [58] YU J, XIA W, AREEPRASERT C, DING L, UMEKI K, YU G. Catalytic effects of inherent AAEM on char gasification: A mechanism study using in-situ Raman[J]. *Energy*, 2022, **238**: 122074.
- [59] 余俊钦, 卫俊涛, 丁路, 郭庆华, 于广锁. 生物质灰添加对无烟煤煤焦气化特性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2018, **46**(10): 1161–1167.
(YU Jun-qin, WEI Jun-tao, DING Lu, GUO Qing-hua, YU Guang-suo. Effect of biomass ash addition on gasification characteristics of anthracite char[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2018, **46**(10): 1161–1167.)
- [60] SONG W, TANG L, ZHU X, WU Y, RONG Y, ZHU Z, KOYAMA S. Fusibility and flow properties of coal ash and slag[J]. *Fuel*, 2009, **88**(2): 297–304.
- [61] GE Z, KONG L, BAI J, ZHAO H, CAO X, LI H, BAI Z, MEYER B, GUHL S, LI P, LI W. Effect of CaO/Fe₂O₃ ratio on slag viscosity behavior under entrained flow gasification conditions[J]. *Fuel*, 2019, **258**: 116129.
- [62] CHEN X, KONG L, BAI J, DAI X, LI H, BAI Z, LI W. The key for sodium-rich coal utilization in entrained flow gasifier: The role of sodium on slag viscosity-temperature behavior at high temperatures[J]. *Appl Energy*, 2017, **206**: 1241–1249.
- [63] GE Z, KONG L, BAI J, CHEN X, HE C, LI H, BAI Z, LI P, LI W. Effect of CaO/Na₂O on slag viscosity behavior under entrained flow gasification conditions[J]. *Fuel Process Technol*, 2018, **181**: 352–360.
- [64] XU J, YU G, LIU X, ZHAO F, CHEN X, WANG F. Investigation on the high-temperature flow behavior of biomass and coal blended ash[J]. *Bioresour Technol*, 2014, **166**: 494–499.
- [65] 黄东东, 张守玉, 常明, 石岳, 林春雨, 徐嘉庆, 张培争, 张华, 胡南. 高钠煤灰烧结特性研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2021, **27**(1): 83–94.
(HUANG Dong-dong, ZHANG Shou-yu, CHANG Ming, SHI Yue, LIN Chun-yu, XU Jia-qing, ZHANG Pei-zheng, ZHANG Hua, HU Nan. Research progress on sintering characteristics of high sodium coal ash[J]. *Clean Coal Technol*, 2021, **27**(1): 83–94.)
- [66] ZHOU H, LUO Z, LIU D, MA W. Effect of biomass ashes on sintering characteristics of high/low melting bituminous coal ash[J]. *Fuel Process Technol*, 2019, **189**: 62–73.
- [67] FAN H, LI F, GUO Q, GUO M. Effect of high silicon-aluminum coal ashes on sintering and fusion characteristics of a potassium-rich biomass ash[J]. *J Energy Inst*, 2020, **93**(5): 1781–1789.
- [68] 董一真. 煤灰中成分结渣特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
(DONG Yi-zhen. Study on slagging characteristics of components in coal ash[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.)
- [69] FAN H, LI F, GUO Q, GUO M. Effect of biomass ash on initial sintering and fusion characteristics of high melting coal ash[J]. *J Energy Inst*, 2021, **94**: 129–138.
- [70] ZHOU H, MA W. An experimental study on the effects of adding biomass ashes on ash sintering behavior of Zhundong coal[J]. *Appl Therm Eng*, 2017, **126**: 689–701.
- [71] 阎维平, 陈吟颖. TK6生物质燃料结渣特性分析与判别[J]. *华北电力大学学报*, 2007, **34**(1): 49–54.
(GE Wei-ping, CHEN Yin-ying. Study on slagging characteristics of TK6 biomass fuel[J]. *J North China Electr Power Univ*, 2007, **34**(1): 49–54.)
- [72] PANG C H, HEWAKANDAMBY B, WU T, LESTER E. An automated ash fusion test for characterisation of the behaviour of ashes from biomass and coal at elevated temperatures[J]. *Fuel*, 2013, **103**: 454–466.