

科研与开发

生物质灰对气化过程煤焦结构演化的影响及其形态迁移规律

李佩^{1,2}, 邱飞翔¹, 万永周¹, 孟献梁¹, 姜秉仁³, 李晓^{1*}

(1. 中国矿业大学化工学院, 江苏徐州 221116;

2. 中国矿业大学实验室与设备管理处, 江苏徐州 221116;

3. 贵州省煤层气页岩气工程技术研究中心, 贵州贵阳 550081)

摘要:以淮东脱灰煤为原料, 负载不同 Si/K 比及 Ca/K 比复配灰, 利用固定床反应器进行等温气化实验, 结合物理吸附、扫描电子显微镜 (SEM)、拉曼光谱 (Raman) 及 FactSage 热力学模拟软件计算, 揭示了生物质灰关键组分对煤焦结构演化的影响及碱(土)金属迁移路径。结果表明: 复配灰促进了煤焦层状结构和孔隙发育。Si/K (摩尔比) 固定时, 随 Ca/K 增加, 煤焦微孔容积及比表面积呈现先升后降趋势。固定 Ca/K 时, Si/K 增加显著抑制了煤焦孔隙发育和反应活性。钾气化过程易挥发, 高温促进其以 K 和 KOH 形式进入气相, Ca 主要赋存于硅酸盐中。提高 Si/K 比能起到固钾作用, 但生成的熔渣或硅酸盐亦会抑制 K 催化活性。

关键词: 催化气化; 生物质灰; 结构演化; 碱(土)金属; FactSage

中图分类号: TQ54

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S1-0088-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.016

Influence of biomass ash components on coal char structure evolution during gasification and migration patterns of their forms

LI Pei^{1,2}, QIU Fei-xiang¹, WAN Yong-zhou¹, MENG Xian-liang¹, JIANG Bing-ren³, LI Xiao^{1*}

(1. School of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116,

China; 2. Office of Laboratory & Equipment Management, China University of Mining and Technology,

Xuzhou 221116, China; 3. Guizhou Provincial Engineering and Technology Research Center of Coalbed

Methane and Shale Gas, Guiyang 550081, China)

Abstract: This study used deashed Zhundong coal as raw material and different Si/K ratios and Ca/K ratios of composite biomass ash were loaded. Using a fixed-bed reactor for isothermal gasification experiments, and combining with SEM, physical adsorption, Raman and FactSage thermodynamic simulation calculations, the influence of key components of biomass ash on structural evolution of coal char and the microscopic pathways of alkali (alkaline earth) metal migration were revealed. The results showed that composite ash promoted the development of layered structures and pores in coal char. When the Si/K (molar ratio) was fixed, the micropore volume and specific surface area of coal char first increased and then decreased with increasing Ca/K. When Ca/K was fixed, an increase in Si/K significantly inhibited pore development and the reactivity of coal char. Potassium is prone to volatilization during gasification, and high temperatures facilitate its entry into the gas phase in the forms of K and KOH. Calcium mainly exists in silicates. Increasing the Si/K ratio can effectively fix potassium, but the resulting slag or silicates can also inhibit the catalytic activity of potassium.

Key words: catalytic gasification; biomass ash; structural evolution; alkali and alkaline earth metals; FactSage

作为现代煤化工产业的核心技术, 煤炭气化是实现煤炭清洁高效转化利用的关键途径^[1-2]。传统煤气化技术面临反应温度高、能源消耗大等问题, 煤的催化气化通过添加催化剂能够显著降低气化反应

温度, 实现气化过程 CO₂ 超低排放及合成气组成分布调控, 受到科研人员的广泛关注^[3-4]。适用于煤气化过程的催化剂种类繁多, 碱金属、碱土金属和过渡金属是常见的催化剂类型^[5-7], 尤其碱金属及碱

收稿日期: 2025-12-04; 修回日期: 2026-03-07

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合支撑(2025)一般 81 号); 国家自然科学基金项目(52374283)

作者简介: 李佩(1987-), 女, 硕士, 实验师, 研究方向为煤炭转化及化工安全管理研究, lipei@cumt.edu.cn; 李晓(1989-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为煤炭清洁高效利用, 通讯联系人, lixiao@cumt.edu.cn。

土金属(AAEM),因其优异的催化活性已实现工业示范应用。然而,AAEM 气化过程中易与煤中固有的黏土类矿物反应,生成非催化活性的物质如硅酸盐等,进而导致活性降低,增加催化剂回收难度及工艺成本^[8]。我国农林生物质资源丰富,生物质灰中含有丰富的 AAEM 矿物^[9],将生物质与煤共气化不仅有利于缓解煤炭资源消耗,生物质灰中的 AAEM 还能够催化煤气化反应,降低气化温度和 CO₂ 排放量^[10],同时也有效解决了采用化学试剂作为催化剂难以循环利用的瓶颈问题。除 AAEM 外,生物质灰中通常还含有 Si、Al 等惰性矿物组分^[11],使得 AAEM 的催化反应路径错综复杂。鉴于生物质灰分组成的复杂性和多样性,当前关于生物质灰分的催化气化机理及其赋存形态迁移行为的研究尚不明晰。

为解决生物质灰分复杂性带来的研究难点,采用添加复配灰的方法是常用的技术手段^[12]。通过研究生物质灰中关键组分对煤气化过程的影响,有助于清晰准确地阐释生物质灰在共气化中的催化作用机制。然而,目前关于复配灰的研究多聚焦于其熔融特性和结渣行为等,鲜有报道涉及复配生物质灰对煤焦气化反应活性的影响。Zhu 等^[13]采用含 Si、Al、K 的化合物制备生物质灰,分析了其熔融行为并预测了结渣趋势;Zhang 等^[14]研究了模拟灰的烧结行为,发现 SiO₂ 和 K₂O 易与 CaO 反应,从而抑制烧结现象的发生;黄镇宇等^[15]使用氧化物制备复配灰,证实其在高温下的行为与真实灰分相似。上述研究表明,复配灰分具备与真实灰分相近的物理化学性质,可作为替代物应用于灰分相关的研究。

围绕生物质灰分对气化过程煤焦结构演化特征的影响及其形态迁移规律,利用固定床反应器对负载不同比例复配灰的脱灰煤样进行等温气化实验,采用物理吸附、拉曼光谱(Raman)、扫描电子显微镜(SEM)等探究复配生物质灰对气化过程煤焦结构变化的影响,确定了生物质与煤共气化过程中最佳的灰分含量与组分关系。针对气化过程活性组分 K、Ca 元素赋存形态迁移的核心问题,借助 FactSage 热力学软件 Equilib 模块中的 Normal 算法对负载不同灰分组成的脱灰煤进行了热力学平衡计算,反应过程在常压下进行,输入的主要元素基于脱灰煤、生物质灰及反应气氛,最终得出平衡状态下各产物的种类及占比。研究结果有望揭示生物质灰活性组分的催化作用机制,为煤与生物质共气化技术提供指导。

1 实验部分

1.1 原料制备及复配灰的负载

实验所用煤样采自新疆准东煤田,首先对其进行酸洗脱灰处理,称取 20.0 g 原煤(标记为 YM),与 200 mL 的 0.5 mol/L 盐酸溶液混合后在 70℃ 下充分搅拌 4 h,然后用真空泵进行抽滤,并用去离子水不断洗涤滤饼至滤液呈中性,将滤饼在 70℃ 下干燥 24 h,得到盐酸脱灰煤样;继续称取 20.0 g 盐酸脱灰煤,与 200 mL 的 1.0 mol/L 氢氟酸溶液混合后在 50℃ 下充分搅拌 4 h,然后用真空泵进行抽滤,并用去离子水不断洗涤滤饼至滤液呈中性,将滤饼置于 70℃ 下干燥 24 h,最终得到脱灰煤样(标记为 TH)。根据《煤的工业分析方法(GB/T 212—2008)》及《煤的元素分析(GB/T 31391—2015)》对原煤及脱灰煤进行测试,分析结果见表 1。原煤中灰分质量分数为 3.82%,经酸处理后,灰分含量降至 0.50%,灰分脱除率达 86.91%。

表 1 原煤及脱灰煤的工业分析及元素分析

样品	工业分析/%					元素分析/%				
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	O_{daf}^a	
原煤	10.65	3.82	28.93	71.07	82.06	3.47	0.87	0.35	13.25	
脱灰煤	6.79	0.50	30.18	69.82	79.64	3.41	0.78	0.04	16.13	

注:ad:空干基;d:干基;daf:干燥无灰基;a:差减法。

生物质灰分产率一般在 5%~15% 之间,活性组分中 K 元素含量最高(约 15%~45%),其次是 Ca 元素(约 5%~20%),惰性组分中 Si 元素含量最高(约 25%~65%)^[16],且 Si/K 比值通常在 0.5 至 1.5 之间,Ca/K 比值在 0.35 至 0.45 之间(均为质量比)^[17]。基于上述数据分析,选取 K、Ca、Si 元素作为研究对象,采用浸渍法负载 K、Ca 元素,称取一定量 KNO₃、Ca(NO₃)₂ 于烧杯中,加入适量去离子水,搅拌使其充分溶解后按比例加入脱灰煤,在 50℃ 下充分搅拌 4 h,然后在 105℃ 的烘箱中干燥 24 h,得到 K、Ca 浸渍煤样。利用机械混合法负载 Si 元素,取一定量 K、Ca 浸渍煤样和 SiO₂ 于研钵中充分研磨,最终得到负载 Si、K、Ca 的复配煤样。每次负载实验中 Si 元素含量保持为 0.10 g,以此基准计算 K、Ca 元素添加量,并控制脱灰煤和外加矿物质元素总质量为 5.0 g,负载后的样品编号以 Si/K 比、Ca/K 比表示,例如 Si/K 比 0.5、Ca/K 比 0.35 的样品命名为 Si_{0.5}Ca_{0.35}或 05035,其他样品编号类似。

1.2 气化实验

利用固定床反应器进行 CO_2 等温气化实验^[4]。该设备包括载气供给系统、气化反应系统、产物收集系统、质量流量计等。称取一定质量样品放于刚玉坩埚中,先从石英管上部以 200 mL/min 的流量通入 N_2 ,使石英管内部充满惰性气体,然后设置好升温程序并开始加热,加热炉以 20°C/min 的速率升温,当温度达到设定温度 (800 、 850 、 900°C) 并在此温度下恒温 10 min 后,立即将气氛切换成 CO_2 (120 mL/min),然后恒温 60 min 。反应结束后,再将气体氛围切换成 N_2 ,待炉温降至室温后,取出反应后剩余的残渣放入干燥皿中保存备用,反应过程产生的气体用集气袋收集后送至气相色谱仪检测产气组成。

1.3 FactSage 热力学计算

FactSage 在热力学领域有着广泛应用,其由众多数据库以及计算模块组成,适用于冶金、材料、玻璃等专业领域。其中 Equilib 平衡计算模块是 FactSage 中最常用的模块之一,该模块采用体系吉布斯自由能最小化方法,计算给定元素或者化合物体系在一定条件下(温度、压力等)达到化学平衡时的状态,包括各物种浓度等。本文采用 Equilib 模块中的 Normal 算法对负载了不同灰分组成的脱灰煤在 CO_2 气氛及不同温度下的热力学平衡进行计算,得出平衡状态下各产物的种类及占比。

1.4 样品表征

利用场发射扫描电子显微镜(MAIA3 LMH,捷克泰思肯)观察气化后煤焦的表面形貌变化,用胶带将样品固定于样品台上,抽真空后在 10 kV 的加速电压下拍摄样品形貌。利用全自动比表面积及孔径分析仪(Autosorb-IQ2,美国康塔)测定样品比表面积、吸脱附曲线、孔径分布、孔容等性质,测试环境为 77 K 液氮氛围,脱气温度为 300°C 。利用激光共聚焦拉曼光谱仪(SENTERRA,德国布鲁克)测定样品的芳香度,光谱记录范围为 $800\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 气体产物组成分析

图 1 为原煤、脱灰煤及不同 Si/K 比、Ca/K 比样品的 CO 产率。CO 含量占比最高达到 99.21% ,对应产率 3.037 g/g 煤 (900°C , Si/K 比 0.5 , Ca/K 比 0.35 样品),含量最低为 95.45% ,对应产率 2.608 g/g 煤 (800°C , 脱灰煤)。对于同一样品,随着气化温度的升高,CO 含量逐渐增大,表明温度的提升有助于

CO 的生成,低温则有助于氢气的生成。当 Si/K 比一定时,随着 Ca/K 比的提高,气体产物中 CO 的含量总体上呈现先减小后增大的趋势,说明 Ca/K 比的增大可以促进 CO 的生成,但超过一定比例后会起到抑制作用。同样,当 Ca/K 比一定时,随着 Si/K 比的增加,产气中 CO 含量逐渐降低,说明 Si/K 比的增加会抑制 CO 的生成,主要原因为样品中硅含量的增大降低了煤焦气化反应性^[18],进而削弱了煤焦与 CO_2 间的反应,氢气则几乎全部来自于煤焦自身的热解反应和缩聚反应,所以气体产物中 CO 的含量会随着 Si/K 比的增加而降低。

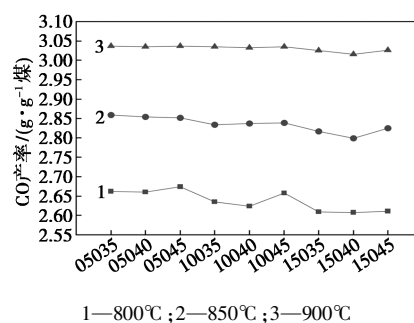


图 1 不同样品的 CO 产率

2.2 煤焦结构演化特征

2.2.1 煤焦表面形貌

图 2 为原煤、 900°C 下原煤气化渣、 900°C 下脱灰煤气化渣以及 900°C 下 $\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.40}$ 气化渣的 SEM 图。原煤表面覆盖着许多不规则的渣状物,且几乎没有孔隙和凹陷存在; 900°C 下气化后,原煤表面出现了许多凹陷,表面覆盖的渣状物消失,煤焦表面变得光滑,同时也出现了较多的孔隙结构。原煤经酸洗脱灰处理后, 900°C 下气化时样品表面变得更加光滑,

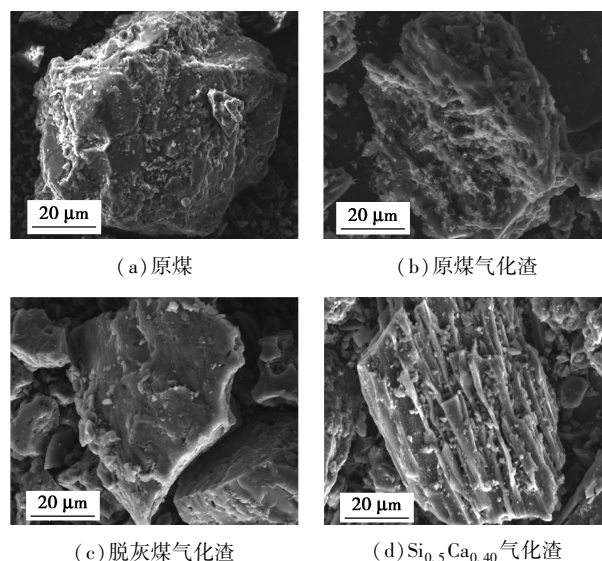


图 2 原煤及不同气化渣的 SEM 图

形状变得规则。对脱灰煤负载了复配灰后,在图中可以发现相较于原煤气化后的表面形貌,负载复配灰后的煤焦表面呈现层状结构,而且有大量的颗粒状物覆盖在煤焦表面,说明相比原煤固有灰分,模拟灰起到了刻蚀作用,增加了反应有效接触面,因而具有更好的催化作用^[3]。对比图 2(c) 和图 2(d) 可以更明显地观察到复配灰的作用效果,煤焦表面变得粗糙,出现大量孔隙结构,证实复配灰的添加可以明显改变煤焦表面结构,促进气化反应进行。

2.2.2 煤焦孔隙结构

原煤气化后残渣中的孔隙结构主要以微孔和介孔为主(图 3 和表 2),分别占煤中孔隙的 75.45% 和 24.55%,加入复配灰的煤样气化后,煤焦中孔隙结构则主要以微孔为主,占比最大可达 90.42% (样品 $\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.40}$),且相比于原煤,复配煤样比表面积有不同程度提高,说明复配灰可以明显改善煤焦孔隙结构,增大煤焦中微孔占比,进而提高比表面积,加快气化反应进行^[7]。当 Si/K 比一定时,随着 Ca/K 比的提高,残渣微孔体积及比表面积呈现出先升高后降低的趋势,介孔孔体积则是先降低后升高,微孔占

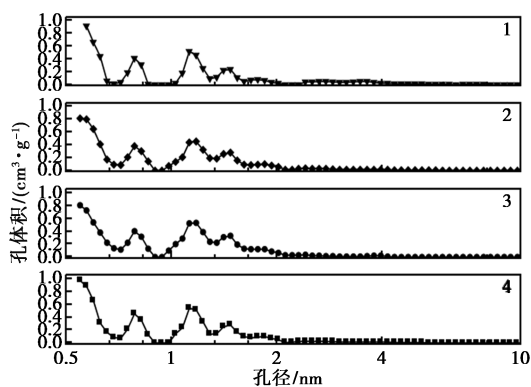
表 2 900℃ 下原煤及复配煤样气化渣的孔隙特征

样品名称	微孔/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	介孔/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
原煤	0.421	0.137	1049.48
$\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.35}$	0.467	0.058	1160.65
$\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.40}$	0.491	0.052	1220.67
$\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.45}$	0.450	0.065	1116.25
$\text{Si}_{1.0}\text{Ca}_{0.40}$	0.368	0.009	958.80
$\text{Si}_{1.5}\text{Ca}_{0.40}$	0.324	0.004	857.83

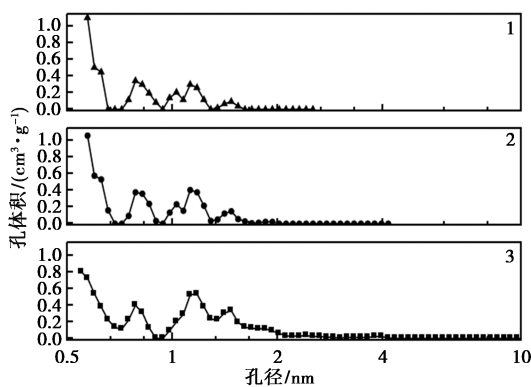
比从 88.95% 升至 90.42% 后降至 87.38%,比表面积从 $1160.65 \text{ m}^2/\text{g}$ 升高至 $1220.67 \text{ m}^2/\text{g}$ 后再降至 $1116.25 \text{ m}^2/\text{g}$,但始终高于原煤气化渣。气化原料的比表面积大,会有更多的吸附位点可供其与气化剂接触,相应的气化反应速率就越高^[19],也即前文所述,当 Si/K 比一定时,Ca/K 比为 0.40 的样品有着更强的气化反应性。当 Ca/K 比一定时,随 Si/K 比升高,煤焦孔体积及比表面积大幅降低,说明 Si 元素含量升高会抑制煤扩孔行为^[8]。

2.2.3 煤焦大分子结构

当 Si/K 比一定时,随着 Ca/K 比的提高,气化渣总拉曼强度逐渐增强,而当 Ca/K 比一定时,随着 Si/K 比的升高,气化渣总拉曼强度逐渐减弱(图 4)。表 3 中数据显示当 Si/K 比一定时, I_D/I_G (表征碳材料结构无序度)与 $I_D/I_{(G_R+V_L+V_R)}$ (表征芳香环缩合程度)都随着 Ca/K 比的升高而增大,说明

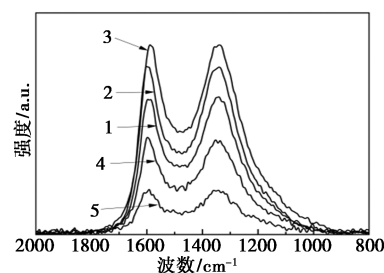


1—YM; 2— $\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.35}$; 3— $\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.40}$; 4— $\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.45}$
(a) 原煤及 Si/K 比 0.5 样品气化渣

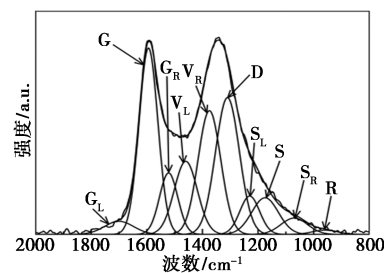


1— $\text{Si}_{1.5}\text{Ca}_{0.40}$; 2— $\text{Si}_{1.0}\text{Ca}_{0.40}$; 3— $\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.40}$
(b) Ca/K 比 0.40 样品气化渣

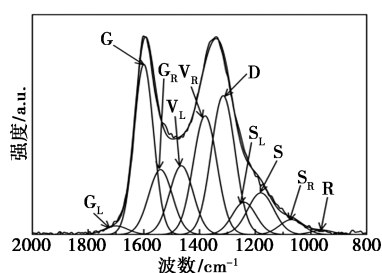
图 3 气化残渣孔径分布图(900℃)



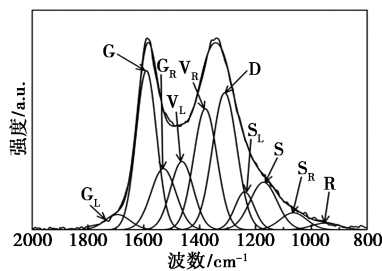
1— $\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.35}$; 2— $\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.40}$; 3— $\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.45}$;
4— $\text{Si}_{1.0}\text{Ca}_{0.40}$; 5— $\text{Si}_{1.5}\text{Ca}_{0.40}$
(a) 不同气化渣的 Raman 谱图



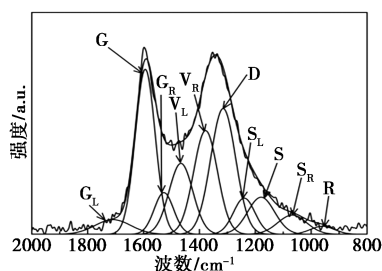
(b) $\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.35}$ 的分峰拟合图



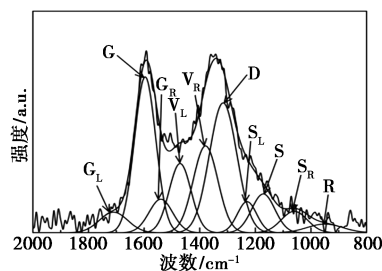
(c) $\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.40}$ 的分峰拟合图



(d) $\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.45}$ 的分峰拟合图



(e) $\text{Si}_{1.0}\text{Ca}_{0.40}$ 的分峰拟合图



(f) $\text{Si}_{1.5}\text{Ca}_{0.40}$ 的分峰拟合图

图 4 不同气化渣的 Raman 谱图及分峰拟合图

表 3 拉曼峰拟合曲线参数

参数	$\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.35}$	$\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.40}$	$\text{Si}_{0.5}\text{Ca}_{0.45}$	$\text{Si}_{1.0}\text{Ca}_{0.40}$	$\text{Si}_{1.5}\text{Ca}_{0.40}$
总面积/ $(\times 10^5 \text{ a.u.}\cdot\text{cm}^{-1})$	2.671	3.235	3.892	1.894	0.900
I_D/I_G	0.932	0.994	1.027	0.957	1.078
$I_D/I_{(GR+VL+VR)}$	0.547	0.550	0.566	0.631	0.799

煤焦中的小芳香环体系逐渐缩合转变成中大芳香环体系。当 Ca/K 比一定时, I_D/I_G 随着 Si/K 比的升高先降低后升高, $I_D/I_{(GR+VL+VR)}$ 随着 Si/K 比的升高而增大。说明 Si/K 比从 0.5 升高至 1.0 时, 煤焦的

中大芳香环体系逐渐分解生成小芳香环体系, 而此时样品反应性较强, 小芳香环体系逐渐被气化反应所消耗, 但是前者分解速率小于后者消耗速率, 导致反应消耗了大量的的小芳香环体系, 所以 I_D/I_G 降低, $I_D/I_{(GR+VL+VR)}$ 升高; 继续提高 Si/K 比至 1.5 时, 气化反应性大幅降低, 进而抑制了小芳香环体系的消耗, 但是高温作用下开始逐渐向中、大芳香环体系转变, 故 I_D/I_G 和 $I_D/I_{(GR+VL+VR)}$ 随之升高, 上述结果表明生物物质的添加有助于降低煤石墨化程度, 使结构变得松散, 从而增加半焦的活性位点^[20]。

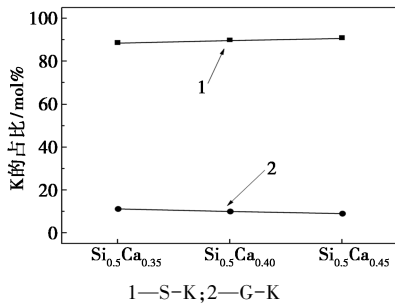
2.3 钾/钙矿物赋存形态迁移规律

2.3.1 复配灰组成对含钾矿物演化的影响

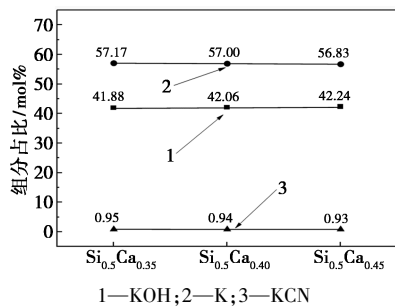
图 5(a) 为 900℃、Si/K 比为 0.5 时固相 K 及气相 K 的占比变化图, 随 Ca/K 比的增加, K 的各相占比变化不明显, 其中固相 K 占比缓慢降低, 保持在 90% 左右, 主要源于共气化过程碱金属与 Si 元素发生反应, 进而对其释放过程起到抑制作用, 降低了挥发率^[11]。图 5(b)、(c) 为 900℃ 下 Si/K 比 0.5 时 K 的各类赋存形态占比随 Ca/K 比的变化趋势图, K 的气相产物中主要为 K 和 KOH, 二者占比分别在 57% 和 42% 左右。在 K 的固相产物中, 当 Ca/K 比为 0.35 和 0.40 时, 主要产物为 $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 K_2SiO_3 以及 $\text{K}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$; 当 Ca/K 比为 0.45 时, $\text{K}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ 的含量降低至 0.26%, 此时 $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 K_2SiO_3 的占比进一步升高。图 5(d) 为 900℃ 下 Ca/K 比 0.40 时固相 K 及气相 K 的占比变化图, 随着 Si/K 比的增大, 固相 K 的占比逐渐升高。当 Si/K 比为 1.0 时, 固相 K 的占比已经达到了 99.80%, 说明 Si/K 比的增大可以起到固钾的作用, 进而防止 K 的挥发引起的沾污、结渣等问题, 由于 K 易与 Si 反应生成硅酸盐, 所以 Si/K 比增大也会使煤焦反应性变差。

图 5(e)、(f) 为 900℃ 下 Ca/K 比 0.40 时, K 各种赋存形态占比随 Si/K 比的变化趋势图, K 在气相产物中主要以 K 和 KOH 的形态存在, 其中 K 和 KCN 所占比例随 Si/K 比的升高而增大, KOH 则随之逐渐降低。在 K 的固相产物中, 在 Si/K 比为 0.5 时, K 的固相产物主要以 $\text{K}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ 、 $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 以及 K_2SiO_3 形态存在。增大 Si/K 比至 1.0 时, 此时上述 3 种物质全部消失, 体系开始出现大量的液相熔渣以及少量的 $\text{K}_8\text{CaSi}_{10}\text{O}_{25}$, 二者占比分别为 94.80% 和 5.20%。继续增大 Si/K 比至 1.5 时, 固相中的 $\text{K}_8\text{CaSi}_{10}\text{O}_{25}$ 开始消失, 此时开始出现了 $\text{K}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$, 而且液相熔渣的比例进一步增大, 两者

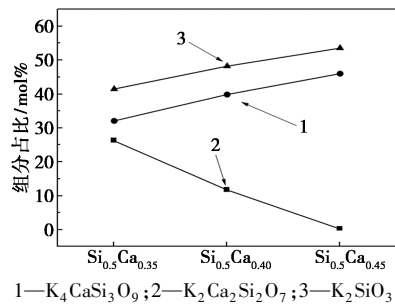
占比分别为 2.70% 和 97.30%。



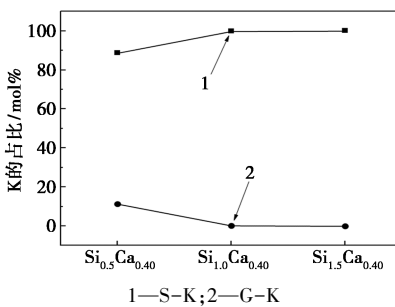
(a) Ca 含量对 S-K 和 G-K 占比的影响



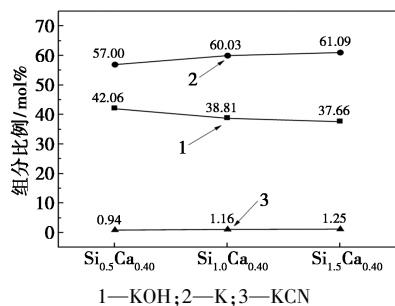
(b) Ca 含量对 KOH、K 和 KCN 占比的影响



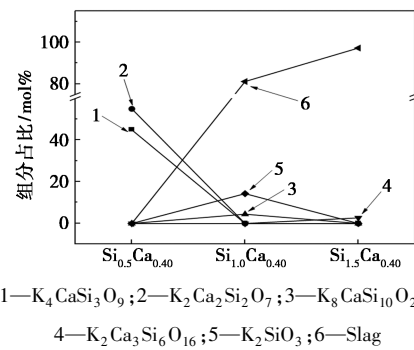
(c) Ca 含量对 $K_4CaSi_3O_9$ 、 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 和 K_2SiO_3 占比的影响



(d) Si 含量对 S-K 和 G-K 占比的影响



(e) Si 含量对 KOH、K 和 KCN 占比的影响



1— $K_4CaSi_3O_9$; 2— $K_2Ca_2Si_2O_7$; 3— $K_8CaSi_{10}O_{25}$;

4— $K_2Ca_3Si_6O_{16}$; 5— K_2SiO_3 ; 6—Slag

(f) Si 含量对各含钾矿物及渣相占比的影响

图 5 复配灰组成对含钾矿物赋存形态迁移的影响

2.3.2 复配灰组成对含钙矿物演化的影响

图 6(a) 为 900℃ 下 Si/K 比 0.5 时 Ca 的各种赋存形态占比随 Ca/K 比的变化趋势, 固相 Ca 主要以 $K_4CaSi_3O_9$ 和 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 的形态存在, 随着 Ca/K 比的逐渐增大, 体系中的 $K_4CaSi_3O_9$ 逐渐向 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 转变, 当 Ca/K 比为 0.45 时, $K_2Ca_2Si_2O_7$ 的比例已经达到了 99.44%, $K_4CaSi_3O_9$ 几乎完全消失。随着 Ca/K 比的升高, 在气化过程中可能发生的反应如式(1)所示。

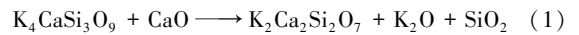
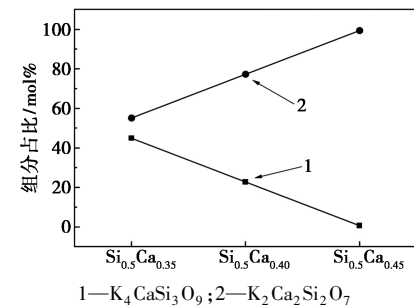
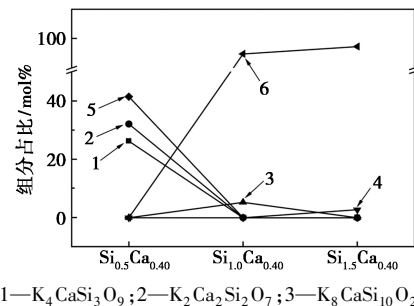


图 6(b) 为 900℃ 下 Ca/K 比 0.40 时 Ca 的各种赋存形态占比随 Si/K 比的变化趋势。当 Si/K 比为



1— $K_4CaSi_3O_9$; 2— $K_2Ca_2Si_2O_7$

(a) Si/K 比为 0.5 的样品



1— $K_4CaSi_3O_9$; 2— $K_2Ca_2Si_2O_7$; 3— $K_8CaSi_{10}O_{25}$;

4— $K_2Ca_3Si_6O_{16}$; 5— K_2SiO_3 ; 6—Slag

(b) Ca/K 比为 0.4 的样品

图 6 复配灰组成对含钙矿物赋存形态迁移的影响

0.5 时, Ca 同样主要以 $K_4CaSi_3O_9$ 和 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 的形态存在; 升高 Si/K 比至 1.0 时, $K_4CaSi_3O_9$ 和 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 同时消失, 体系中开始出现少量的 $K_8CaSi_{10}O_{25}$ 和 $CaSiO_3$, 同时伴有大量的液相熔渣 (Slag) 生成; 继续增大 Si/K 比至 1.5 时, $K_8CaSi_{10}O_{25}$ 和 $CaSiO_3$ 同时消失, 同时有着少量的 $K_2Ca_3Si_6O_{16}$ 产生。

3 结论

(1) 生物质灰有效改善了煤焦表面形貌, 其催化作用促使煤焦表面形成更多层状结构和孔隙, 显著增加了微孔比例 (最高达 90.42%) 和比表面积 (最高达 $1\,220.67\text{ m}^2/\text{g}$)。尤其是对于低 Si/K 比样品, 结构优化提供了更多反应位点, 提升了煤焦气化反应活性, CO 产率显著升高。

(2) Si/K 比固定时, 随 Ca/K 比增加 (从 0.35 至 0.45), 微孔孔容和比表面积呈现先升后降趋势, 在 Ca/K=0.40 时达到峰值, 对应样品的气化活性也最强, 介孔孔容则呈相反变化。固定 Ca/K 比时, Si/K 比的升高显著抑制孔隙发育和比表面积增大, 降低了气化活性。温度升高能够促进 CO 生成和孔隙发育。拉曼光谱验证了不同复配样品煤焦芳香环结构的演化差异与反应性强弱的关联性。

(3) FactSage 热力学计算揭示了 K、Ca 气化过程的复杂相变行为。K 元素易挥发, 高温促进其以 K、KOH 形态进入气相, Ca 基本以固体硅酸盐形式存在。提高 Si/K 比能有效固钾, Si/K 为 1.0 时, 固相 K 占比 99.80%, 但生成的大量熔渣或高硅酸盐会抑制反应活性。

参考文献

- [1] 关珺, 何云龙, 张龙, 等. 铁基载氧体煤焦化学链气化模拟与分析[J]. 现代化工, 2025, 45(S2): 455-459.
- [2] 郭栋, 周臣臣, 葛志伟, 等. 煤炭超临界水气化技术研究进展[J]. 现代化工, 2024, 44(3): 43-47, 52.
- [3] Li X, Wang D, Yu J, *et al.* Catalytic effects of red mud on coal char gasification and the transformation of active lattice oxygen in iron oxides[J]. Fuel, 2025, 380: 133241.
- [4] 李佩, 王冬生, 李雯瑜, 等. 液化残渣气化过程钠/铁协同催化作用及对焦结构演化的影响规律[J]. 煤炭转化, 2023, 46(6): 33-42.
- [5] Han L, Zhu C C, Yao Q, *et al.* In-situ catalytic gasification of sodium-rich direct coal liquefaction residue under CO_2 atmosphere and kinetic analysis of gasification reaction process[J]. Journal of the Energy Institute, 2022, 101: 233-242.
- [6] Zhang R M, Li X, Dong R, *et al.* Modification of red mud using K/Ca doping to enhance its oxygen-donating performance in chemical looping gasification of biomass waste[J]. Biomass and Bioenergy, 2025, 200: 108011.
- [7] Li X, Dong R, Zhang R M, *et al.* Performance improvement and the mechanisms of red mud oxygen carrier in chemical looping gasification using strontium doping strategy[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 508: 160772.
- [8] Li P, Zhu C C, Han L, *et al.* Char structure evolution and behaviors of sodium species during catalytic gasification of sodium-rich direct coal liquefaction residue under CO_2 atmosphere[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2023, 51(5): 598-606.
- [9] 李卓, 王志伟, 陈高峰, 等. 生物质水蒸气气化催化制氢研究进展[J]. 现代化工, 2024, 44(7): 20-25.
- [10] Zhang W J, Li W Y, Wu Z S, *et al.* Co-gasification of coal and biomass: Synergistic effects on gasification reactivity induced by inherent organic components[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2024, 44(12): 2139-2154.
- [11] Li X, Zhang R M, Yao Q, *et al.* Catalytic effects of key compositions in biomass ashes on coal gasification reactivity and structural evolution characteristic during gasification process[J]. Journal of Cleaner Production, 2025, 499: 145197.
- [12] 熊金钰, 李寒旭, 董众兵. TG-FTIR 在煤灰研究中的应用——真实煤灰和模拟灰受热气体释放规律比较[J]. 化工进展, 2015, 34(6): 1641-1645.
- [13] Zhu Y M, Tan H Z, Niu Y Q, *et al.* Experimental study on ash fusion characteristics and slagging potential using simulated biomass ashes[J]. Journal of the Energy Institute, 2019, 92(6): 1889-1896.
- [14] Zhang S M, Sun S Z, Gao N B, *et al.* Effect of auto thermal biomass gasification on the sintering of simulated ashes[J]. Applications in Energy and Combustion Science, 2022, 9: 100054.
- [15] 黄镇宇, 李燕, 赵京, 等. 不同灰成分的低熔点煤灰熔融性调控机理研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(9): 1038-1043.
- [16] Shahbaz M, Al-Ansari T, Inayat M, *et al.* A critical review on the influence of process parameters in catalytic co-gasification: Current performance and challenges for a future prospectus[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2020, 134: 110382.
- [17] Yu J Q, Guo Q H, Gong Y, *et al.* A review of the effects of alkali and alkaline earth metal species on biomass gasification[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 214: 106723.
- [18] 袁野, 姜华伟, 郭庆杰, 等. 鼓泡流化床准东煤与松木屑共催化气化过程中焦油的生成特性[J]. 煤炭转化, 2023, 46(5): 64-72.
- [19] 丁亮, 张旭, 魏佳乐, 等. 生物质灰对煤焦气化反应的影响[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(2): 72-83.
- [20] 丁亮, 阮云, 白斌, 等. 生物质/煤共气化协同作用的产生及强化机制[J]. 煤炭转化, 2023, 46(6): 43-56. ■