

生物质高温灰行为特性研究

吴家威¹, 梁永煌², 黄科杰³, 裴新平³, 韩鑫¹, 李金帆³, 张勇⁴,
马志超⁴, 陈昊⁴, 刘科^{1,3,*}, 李俊国^{3,5,*}

(1. 南方科技大学理学院化学系, 广东深圳 518055; 2. 中化学(海南)国际贸易有限公司, 海南海口 570100;

3. 南方科技大学创新创业学院, 广东深圳 518055; 4. 浙江绿色智行科创有限公司, 浙江宁波 3150003;

5. 南方科技大学海洋高等研究院, 广东深圳 518055)

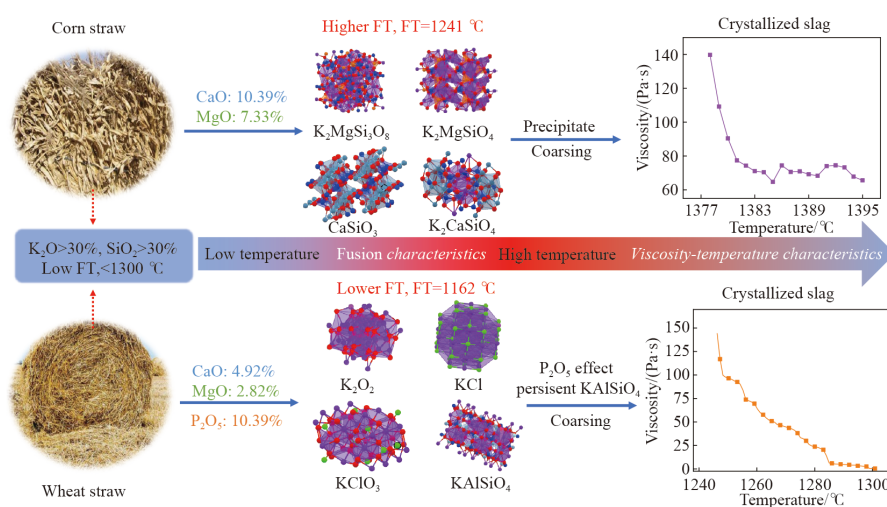
摘要:在生物质资源化利用过程中,其灰高温行为影响着气化炉的运行效益。本研究通过灰熔融测定仪、高温黏度计、XRD、SEM-EDS及FactSage热力学模拟,探究了玉米秸秆和小麦秸秆灰的高温行为差异及其影响机制。研究发现,玉米秸秆灰的高温行为主要由热力学平衡主导,小麦秸秆灰主要受动力学因素影响。两种生物质灰含有较高的 K_2O ,均高于30%,其流动温度均低于1300℃。玉米秸秆灰在含有更高 K_2O 和更低 SiO_2 的情况下,流动温度却高于小麦

秸秆灰。这是由于玉米秸秆灰含有更高的 CaO (10.39%) 和 MgO (7.33%),在高温下会生成高熔点的硅酸盐(如 K_2MgSiO_4 、 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 、 $CaSiO_3$);小麦秸秆灰的 CaO (4.92%)、 MgO (2.82%) 含量较低,在高温下更倾向于生成低熔点的硅酸钾盐。高温下,玉米秸秆和小麦秸秆的熔渣属于典型的结晶渣,当温度降到特定温度时,黏度呈直线上升。玉米秸秆灰渣在降温过程中多种硅酸盐晶体快速析出与粗化是引起黏度突变的关键因素。小麦秸秆灰渣由于高 P_2O_5 含量带来的“化学偏离效应”,使得 $KAlSiO_4$ 在降温过程中持续存在导致了整体黏度偏大及降温末期黏度的快速攀升。本研究阐明了灰化学组成通过决定高温相平衡与非平衡动力学,进而宏观影响灰熔融与流变行为的机理,为更深入地探究生物质灰的高温特性提供了理论依据。

关键词:生物质;灰行为;熔融温度;黏温特性;晶相析出

中图分类号: TQ343

文献标识码: A



Study on high-temperature ash behavior characteristics of biomass

WU Jiawei¹, LIANG Yonghuang², HUANG Kejie³, PEI Xinping³, HAN Xin¹, LI Jinfan³,
ZHANG Yong⁴, MA Zhichao⁴, CHEN Hao⁴, LIU Ke^{1,3,*}, LI Junguo^{3,5,*}

Received: 2025-10-11; Revised: 2025-11-05

Foundation items: Supported by National Key R&D Program of China (2024YFC2909802), Shenzhen Fundamental Research Program (202311141706-52002), Geely-SUSTech Joint Advanced Biomass Gasification Technology Development Project (K2342Z221).

国家重点研发计划(2024YFC2909802), 深圳市基础研究资助项目(20231114170652002), 吉利-南科大先进生物质气化技术联合研发项目(K2342Z221)资助

*Corresponding author. Tel: 86-755-88018365, 86-13811152706, E-mail: liuk@sustech.edu.cn, lijg@sustech.edu.cn.

DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0031 CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0177

¹ Department of Chemistry, College of Science, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China;

² China National Chemical (Hainan) International Trade Co., Ltd., Haikou 570100, China;

³ College of Innovation and Entrepreneurship, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China;

⁴ Zhejiang Green Intelligent Mobility Technology Co., Ltd., Ningbo 315003, China;

⁵ Advanced Institute for Ocean Research, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

Abstract: In the biomass utilization process, the high-temperature behavior of ash significantly influences the operational efficiency of gasifiers. This study examined the variations in the high-temperature behavior of straw ash and the underlying mechanisms using an intelligent ash fusion analyzer, a Theta high-temperature rotating viscometer, X-ray diffraction (XRD), SEM-EDS and FactSage thermodynamic simulations. The results revealed that the high-temperature behavior of corn straw ash is mainly controlled by thermodynamic equilibrium, whereas that of wheat straw ash is primarily governed by kinetic factors. Both types of biomass ash contain a high proportion of K_2O (>30%), which leads to relatively low ash flow temperatures (<1300 °C). Interestingly, corn straw ash exhibited a higher flow temperature than wheat straw ash, despite its a higher K_2O and lower SiO_2 content. This anomalous behavior was attributed to the elevated levels of CaO (10.39%) and MgO (7.33%) in corn straw ash, which promote the formation of high-melting-point silicates such as K_2MgSiO_4 , $K_2Ca_2Si_2O_7$ and $CaSiO_3$ at elevated temperatures. In contrast, wheat straw ash, with comparatively lower CaO (4.92%) and MgO (2.82%) contents, tended to generate low-melting-point potassium silicates under similar thermal conditions. At high temperatures, both corn and wheat straw ashes exhibited typical crystalline slag melting characteristics, with viscosity increasing linearly as the temperature decreased below a certain threshold. The abrupt viscosity increase in corn straw ash slag was primarily caused by the rapid nucleation and growth of silicate crystals during cooling. Due to the “chemical dilution effect” caused by the high P_2O_5 content, $KAlSiO_4$ persisted throughout the cooling process in wheat straw ash slag, which resulted in a generally higher viscosity and a sharp viscosity increase at the final stage of cooling. This study elucidated the mechanism by which the ash chemical composition, through determining high-temperature phase equilibrium and non-equilibrium kinetics, macroscopically influences the ash melting and flowing behaviors. This research provided a theoretical foundation for further exploration of the high-temperature properties of biomass ash.

Key words: biomass; ash behavior; fusion temperature; viscosity-temperature characteristics; crystalline phase precipitation

中国作为农业大国, 每年产生大量农业废弃物, 高温热转化技术是其能源化利用的主要途径之一。农业废弃物通常富含硅与碱(土)金属元素, 其复杂的灰化学组成易在热转化过程中诱发结渣、腐蚀及排渣不畅等问题, 严重影响设备运行的稳定性与经济性。这些问题本质上均源于生物质灰在高温下的相变与熔融行为对其高温灰化学行为的影响^[1]。

灰熔融特性与黏温行为是评估灰渣高温性能的关键指标, 主要受其物理化学性质所影响。酸性氧化物(如 SiO_2 、 TiO_2)倾向于形成高熔点相并增强熔体网络结构, 提高灰熔点和黏度; 碱性氧化物(如 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO)则通常作为助熔剂, 破坏硅氧网络, 降低熔融温度与黏度; 两性氧化物(如 Al_2O_3 、 Fe_2O_3)则因反应条件差异起到使灰黏度上升或下降的作用, 例如, Fe_2O_3 在还原气氛下能降低灰黏度, 在氧化气氛下却提高灰黏度^[2-4]。Li 等^[5]通过向高钙褐煤中添加高铝大同煤, 发现随着大同煤添加量的增加, 熔融温度在上升, 此时 Al_2O_3 由于键能较强的 CaO 存在起到提高灰熔融温度以及黏度的作用。Zhang 等^[6]和 Kong 等^[7]通过向高硅煤灰中添加一定量的 CaO , 能有效降低其灰流动温度的同时改善其黏温特性。灰的高温行为不仅取决于化学组成, 更与矿物相的种类、析

出顺序、晶体形貌及微观结构密切相关^[8]。Alam 等^[1]研究发现, 在同一温度下氧化钾和氧化铝大量存在的生物质灰渣流速远低于氧化钙和氧化铝大量存在的煤灰渣, 这是由于氧化钾和氧化铝大量存在有利于高熔点晶相 $KAlSi_2O_6$ 的生成, 氧化钙和氧化铝的大量共存有利于熔融物质的生成, 使得在同一温度下煤灰渣黏度更低, 流速更快。目前, 灰高温行为的研究更多是针对高硅铝含量的煤灰, 但对高硅、高碱(土)金属含量的生物质灰在高温下的晶相演变机制及其对灰高温行为的影响机制的研究较为缺乏。

因此, 本研究选取玉米秸秆与小麦秸秆为典型对象, 综合采用灰熔融测定仪、高温黏度计、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS)及 FactSage 热力学模拟等方法, 系统研究两者在高温下的晶体行为对灰高温行为的影响机制, 旨在阐明其灰化学组成—微观结构演变—宏观性能之间的作用机理, 为生物质灰高温行为的精准预测与定向调控提供了理论基础和实践路径。

1 实验部分

1.1 实验材料

玉米和小麦秸秆来自江苏省连云港市, 其工业分析以及元素分析如表 1 所示。

表 1 玉米和小麦秸秆的工业分析以及元素分析

Table 1 The proximate analysis and ultimate analysis of corn and wheat straw

Sample	Ultimate analysis w/%					Proximate analysis w _{ad} /%			
	N	C	H	S	O*	M	A	V	FC
Corn straw	0.99	42.78	5.86	0.01	50.36	4.59	8.73	76.88	9.80
Wheat straw	0.40	43.44	6.17	0.01	49.97	4.19	9.23	76.41	10.18

ad: air dry basis; O*: by difference.

1.2 灰样制备

根据中国国标《固体生物质燃料工业分析方法》(GB/T 28731—2012)制备玉米和小麦秸秆的生物质灰。具体过程为: 将玉米和小麦秸秆置于马弗炉中, 以 5 °C/min 的升温速率将炉温缓慢升至 (250±10)°C, 并在此温度下保持 60 min; 然后继续

以 5 °C/min 的升温速率升温到 (550±10) °C, 灼烧至质量不变后, 取出冷却并放置于干燥皿中。将得到的生物质灰进行研磨、筛分、干燥处理, 使其粒径小于 200 μm, 并根据中国国标《固体生物质燃料灰成分测定方法》(GB/T 30725—2014)测定其化学组成, 结果如表 2 所示。

表 2 玉米和小麦秸秆灰的化学组成

Table 2 The chemical composition of ash form corn and wheat straw

Sample	Content w/%									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Corn straw	32.63	2.38	1.26	10.39	7.33	0.15	4.04	37.41	0.54	3.87
Wheat straw	45.44	0.74	0.48	4.92	2.82	0.04	4.02	31.2	0.29	10.05

1.3 熔融温度测定

根据中国国标《煤灰熔融性的测定方法》(GB/T 219—2008)测定玉米和小麦秸秆两种生物质灰的熔融特征温度: 将制备的三角灰锥放入 5E-AFIII 型自动灰熔融测定仪中, 以 15 °C/min 的升温速率从室温升至 900 °C, 然后以 5 °C/min 的速率继续升温, 直至到 1500 °C。根据灰锥形状的变化观察并记录四个特征温度: 变形温度 (Deformation temperature, DT)、软化温度 (Softening temperature, ST)、半球温度 (Hemisphere temperature, HT)、流动温度 (Flow temperature, FT)。

1.4 生物质灰熔渣黏温特性曲线测定

为了模拟气流床的熔渣流动情况, 将玉米和小麦秸秆制备的生物质灰放置于高温电炉中进行预熔, 预熔温度高于灰流动温度 100–200 °C, 待自然冷却后取出坩埚破碎, 得到高温预熔灰渣。将得到的灰渣置于 Theta-1700 型旋转高温黏度计 (反应气氛: CO:CO₂=6:4, 气体流量: 100 mL/min) 并按照程序进行升温, 达到目标温度后, 将转子放入样品后进行降温黏度测试, 降温速率为 2 °C/min, 得到生物质灰熔渣的黏温特性曲线。

1.5 激冷灰渣制备

称取 10 g 生物质灰, 平铺于刚玉舟, 将其送入高温电炉 (反应气氛: CO:CO₂=6:4, 气体流量: 100 mL/min) 中, 以与高温黏度计一样的升温程序

升温至指定温度 (玉米秸秆: 1450 °C; 小麦秸秆: 1300 °C), 然后以 2 °C/min 的速率降温至目标温度, 在目标温度恒温 20 min 后快速取出置于液氮中快速冷却。将冷却后的炉渣进行破碎, 过筛至 74 μm 以下, 置于干燥皿中备用。

1.6 激冷灰渣矿物质组成分析

利用 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射分析仪 (日本理学公司) 测定激冷灰渣中的物质组成。该仪器采用 Cu 靶, 石英单色器, 操作电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速率 8(°)/min, 10°–90°扫描。样品经磨细、压片后测定, 闪烁计数器记录强度, 得到衍射峰的角度和相应的衍射强度, 以确定矿物晶体的种类及晶粒尺寸。本研究主要通过 Scherrer 公式^[9]计算晶体的晶粒尺寸, 计算方法如下:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中: λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰的半高宽; θ 为衍射角; K 为常数, 0.89。

1.7 激冷灰渣形貌分析

采用 Thermo Scientific Apreo 2 型场发射扫描电镜及其配套能谱仪对 1250 °C 玉米秸秆激冷灰渣和 1050 °C 小麦秸秆激冷灰渣进行分析: 以二次电子模式 (1.0 nm @ 15 kV) 观察灰渣的微观形貌; 通过能谱仪对样品进行面扫描以及点扫描以获取元素分布信息。

1.8 热力学计算

基于吉布斯自由能最小原理, 通过 FactSage 热力学计算软件中 Equilib 和 Phase Diagram 模块, 计算随着温度变化, 生物质灰的矿物质种类及含量的变化过程。基于生物质灰中($\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$)占比超过 90%, 计算多个三元相图, 构建组分变化对完全液相温度以及灰渣的主要组成的影响规律。本次计算中 Equilib 和 Phase Diagram 模块选取的数据库是“Fact-PS”和“FT-oxide”数据库。

2 结果与讨论

2.1 生物质灰的熔融特性

图 1 为秸秆制备的两种生物质灰的熔融特征温度。玉米秸秆灰的 DT-FT 的温度为 988–1241 °C, 区间间隔为 243 °C; 小麦秸秆灰的 DT-FT 为 962–1162 °C, 区间间隔为 200 °C。两者均具有较宽的温度区间, 表明其灰从开始软化到完全液化是一个渐进的持续的过程。从化学组成上分析, 离子势较高的酸性组分(如 Si^{4+} 、 Al^{3+} 的离子势为 9.5、5.9)易形成聚合体, 提高灰熔融特征温度; 离子势低的碱性组分(如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 的离子势分别为 3.0、2.0、1.1 和 0.75)则促使聚合体解离, 导致特征温度下降^[10]。玉米秸秆和小麦秸秆灰中碱性组分的质量分数均较高, 分别为 55.67% 和 38.51%, 其中, K_2O 含量尤为突出, 分别达到 37.41%、31.2%。因此, 两种灰熔融特征温度均低于 1300 °C。小麦秸秆灰中碱性组分含量低于玉米秸秆灰, 理论上其灰特征温度应更高, 但实验结果表明, 小麦秸秆灰的特征温度更低。玉米秸秆中 CaO 的质量分数达到了 10.39%, 高于小麦秸秆的 4.92%; 小麦秸秆灰中 P_2O_5 (10.05%) 显著高于玉米秸秆(3.87%)。

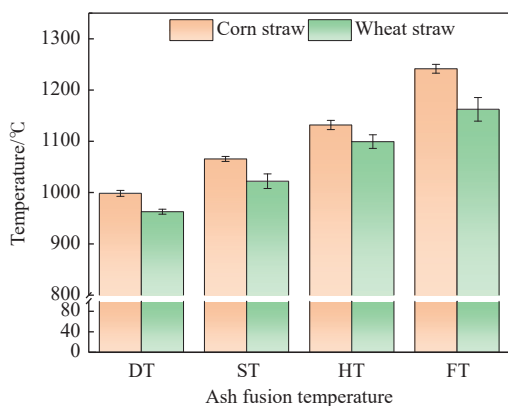


图 1 玉米和小麦秸秆生物质灰的熔融特征温度
Fig. 1 The ash fusion temperature of biomass from corn and wheat straw

文献表明, 过量的 CaO 与 SiO_2 会反应生成高熔点的硅酸钙盐; P_2O_5 则能抑制高硅灰中高熔点莫来石的生成^[1,11–12]。因此, 在 CaO 和 P_2O_5 的作用下, 小麦秸秆灰的熔融特征温度明显低于玉米秸秆灰。玉米秸秆与小麦秸秆 DT 和 ST 较低, 其灰在流化床气化炉运行过程中, 较高的操作温度易导致灰附着在炉壁、炉排或换热面上, 导致严重的结渣和堵塞。玉米秸秆与小麦秸秆的 FT 均低于 1300 °C, 其灰在气流床气化炉运行过程中, 要实现气流床的流畅液态排渣, 还需要有较好的黏温特性。

2.2 黏温特性

灰的黏温特性是指灰在高温下形成熔渣的黏度与温度之间的关系, 是施加应力时流体对运动抵抗力的量度, 是描述灰高温下流动性的最重要指标。总的来说, 要实现稳定液态排渣, 最佳的排渣黏度为 2.5–25.00 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ^[13]。玉米秸秆和小麦秸秆灰黏温特性结果如图 2 所示。

如图 2 所示, 玉米秸秆灰、小麦秸秆灰均属于典型的结晶渣, 其黏度在温度降至特定值时都会急剧上升。玉米秸秆与小麦秸秆灰的临界黏度温度分别为 1381、1283 °C, 均高于其 FT。根据高温熔融灰渣网络结构理论, 灰熔体的黏度主要受硅氧四面体熔体网络结构的连接程度影响, SiO_2 作为网络结构的形成体会扩大网络结构, 增加熔体流动时内部质点运动的内摩擦力^[14]。玉米秸秆和小麦秸秆灰中 SiO_2 含量均较高, 分别达到了 32.63%、45.44%。因此, 在反应温度高于 FT 的情况下, 玉米秸秆和小麦秸秆灰黏度仍然处于一个较高值, 且随着温度的降低其黏度在快速增加。

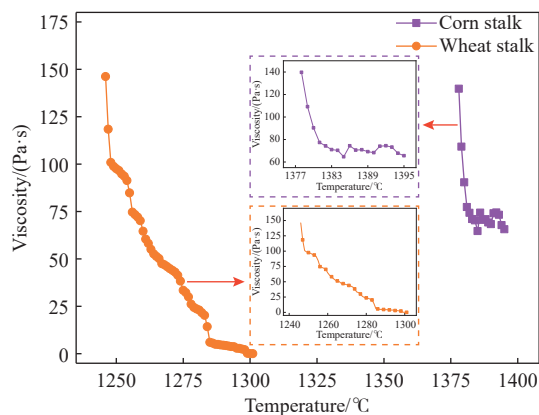


图 2 玉米秸秆和小麦秸秆生物质灰的黏温特性曲线
Fig. 2 The viscosity-temperature characteristic curves of biomass from corn and wheat straw

当反应温度仅从 1381 °C 降低到 1378 °C, 玉米秸秆灰黏度便从 77.39 Pa·s 上升至 139.71 Pa·s。小麦秸秆灰满足 2.5–25.00 Pa·s 温度段为 1279–1296 °C, 间隔仅为 17 °C, 同时也具有较大的波动性, 但增长速率较玉米秸秆灰慢。这种差异主要源于两者灰成分的不同。玉米秸秆灰中较高的 CaO 含量 (10.39%) 和 MgO 含量 (7.33%) 易于形成高熔点的矿物质 (如硅酸钙盐、硅酸镁盐), 其高温下未能完全熔化, 形成的晶体颗粒在熔体中产生较大的内摩擦力和流动阻力, 导致黏度整体偏高且波动剧烈。小麦秸秆灰中较高的 K₂O (31.20%) 和 P₂O₅ (10.05%) 含量能有效促进共熔效应, 加速矿物质的低温熔化, 并抑制高熔点晶相 (如莫来石) 的生成, 使黏度变化相对平缓, 但其有效黏温区间也较为狭窄。玉米秸秆与小麦秸秆的黏温特性差异, 是其灰化学成分驱动下矿物质高温演化行为的结果。

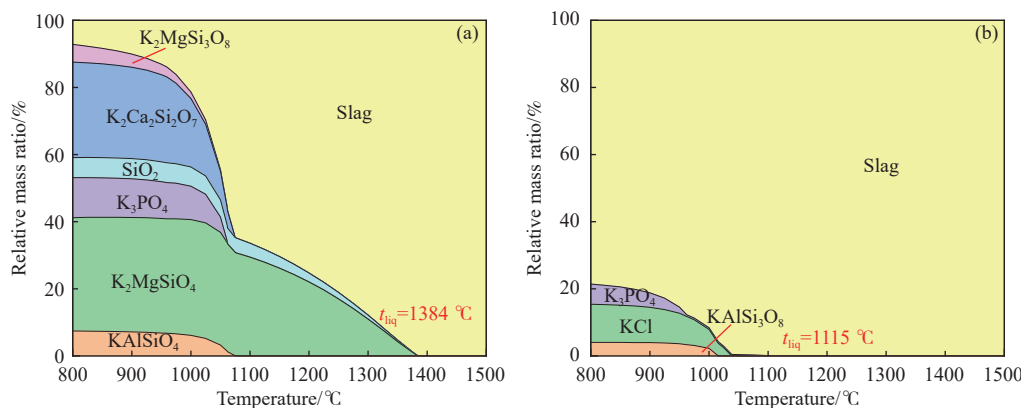
2.3 生物质灰的高温矿物质演化规律

如图 3(a) 所示, 玉米秸秆灰模拟预测的完全液相温度 (t_{liq} = 1384 °C) 与实测 FT 相符, 表明其熔融过程主要由热力学平衡所主导。玉米秸秆灰在 800–1384 °C 时多次发生主要晶相的转化才达到完全液相状态。复杂的硅酸盐矿物相 (如 K₂MgSi₃O₈、K₂Ca₂Si₂O₇) 在宽温度区间内持续生成或析出, 解释了其较高的 FT 以及黏温曲线为何在 1350 °C 附近便开始出现波动的原因。小麦秸秆灰在高温下的矿物质演化行为更为复杂。如图 3(b) 所示, 因 KCl 等低熔点盐的存在, 完全液相温度 (t_{liq}) 低至 1115 °C, 实测 FT 为 1162 °C, 明显高于此预测值, 表明实际过程偏离了热力学平衡。XRD 结果 (如图 4) 所示, 在远超完全液相温度和 FT 的情况下, 高熔点的 KAlSiO₄ 晶体作为亚稳相在小麦秸秆灰

渣中持续存在。KAlSiO₄ 在实验过程中未能完全熔化, 在实际的黏度测试中形成了阻碍熔体流动的固相骨架。因此, 尽管低熔点组分促进了低温共熔, 但 KAlSiO₄ 作为亚稳相的持续存在, 提高了实测 FT 并导致整体黏度偏高。

图 5 所示的三个三元体系相图从热力学平衡角度揭示了不同氧化物组分对灰渣高温熔融特性的影响。根据表 2 的灰化学成分分析, 玉米与小麦秸秆灰的组成差异显著, 在三元相图中的投影位置截然不同, 决定了其截然不同的高温行为机制。玉米秸秆灰 (SiO₂: 32.63%、K₂O: 37.41%、CaO: 10.39%、MgO: 7.33%) 其组分在 SiO₂-K₂O-MgO 与 SiO₂-CaO-K₂O 相图上的投影点更靠近高钾角, 并显著偏离 SiO₂ 顶点。此区域对应着钾镁硅酸盐 (如 K₂MgSi₃O₁₂)、钾钙硅酸盐 (如 K₂Ca₂Si₂O₇)、钾铝硅酸盐 (如 KAlSiO₄) 等多种化合物的初晶区, 普遍具有较高的熔点。另外, 其较高的 CaO 和 MgO 含量意味着其相组成同时受到以高熔点晶相 (如硅灰石、顽辉石) 著称的 SiO₂-CaO-MgO 体系强烈影响^[11]。

小麦秸秆灰 (SiO₂: 45.44%、K₂O: 31.20%、P₂O₅: 10.05%、CaO+MgO: 7.74%), 其 SiO₂ 的含量更高, 在 SiO₂-K₂O 基的相图中投影更偏向于硅酸钾盐 (如 K₂Si₂O₅、K₂Si₄O₉) 形成的低温共熔区, 理论上应具有较好的熔融特性, 解释了其较低的热力学模拟全液相温度。小麦秸秆中 P₂O₅ 含量高达 10.05%, 大于玉米秸秆灰的 P₂O₅ 含量。虽然 P₂O₅ 可以与 K₂O 等形成低熔点的磷酸盐玻璃相, 但是在实际反应过程中, P₂O₅ 改变熔体结构, 可能抑制某些硅酸盐相的熔融并促进亚稳相 KAlSiO₄ 的存留, 导致实测 FT 偏离热力学预测, 并使其熔体在高温下仍保持较高黏度^[15–16]。



(a): Corn stalk; (b): Wheat stalk.

图 3 基于 FactSage 计算的生物质灰矿物质演化过程

Fig. 3 Mineral transformations of biomass ash calculated by FactSage

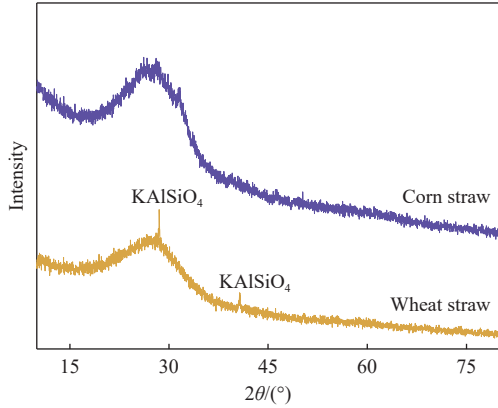


图 4 1450 °C 玉米秸秆和 1300 °C 小麦秸秆激冷灰渣的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of quenched slag e from corn straw at 1450 °C and wheat straw at 1300 °C

综上所述, 玉米秸秆灰的高温行为符合热力学模拟计算预期, 其高温行为可通过其在传统硅酸盐三元相图中的位置得到较好解释, 高碱土金属含量导致的多高熔点相共存是其主要矛盾, 高 FT 源于固有的高熔点硅酸盐组分; 小麦秸秆灰表现为显著的动力学控制特征, P_2O_5 这一关键组分带来的“化学偏离效应”, 使其高温物理化学过程

更为复杂, 亚稳相 $KAlSiO_4$ 的持续存在, 使其宏观特性 (FT、黏度) 偏离了热力学的“简单”预测, 揭示了非平衡相变在实际生物质灰熔融过程中的关键影响。

2.4 生物质灰熔渣的结晶特性

如图 6 所示, 玉米秸秆和小麦秸秆灰渣在高温下的相变行为存在显著区别, 直接影响了其黏温特性。玉米秸秆灰渣在 1250–1450 °C 的 XRD 谱图以非晶态“馒头峰”为主, 表明灰渣在该温度区间主要处于熔融状态。在 1350 °C 时检测到 $CaSiO_3$ 、 $KAlSiO_4$ 和 SiO_2 的晶体衍射峰; 在 1250 °C 及以下温度时, K_2MgSiO_4 、 K_2CaSiO_4 和 $K_2MgSi_3O_8$ 等复杂碱金属硅酸盐相继出现。随着温度降低, 晶相的衍射峰强度逐渐增强, 晶粒尺寸也呈现增大趋势。如表 3 所示, $CaSiO_3$ 、 $KAlSiO_4$ 和 SiO_2 的平均晶粒尺寸从 1350 °C 时的 22.8、20.5 和 15.7 nm 分别增至 1050 °C 时的 40.0、192.9 和 39.1 nm。 K_2MgSiO_4 、 K_2CaSiO_4 和 $K_2MgSi_3O_8$ 的晶粒尺寸始终处于一个较大值, 从最初的 76.6、59.4、51.2 nm 分别增至 1050 °C 时 135.2、90.7、96.1 nm。

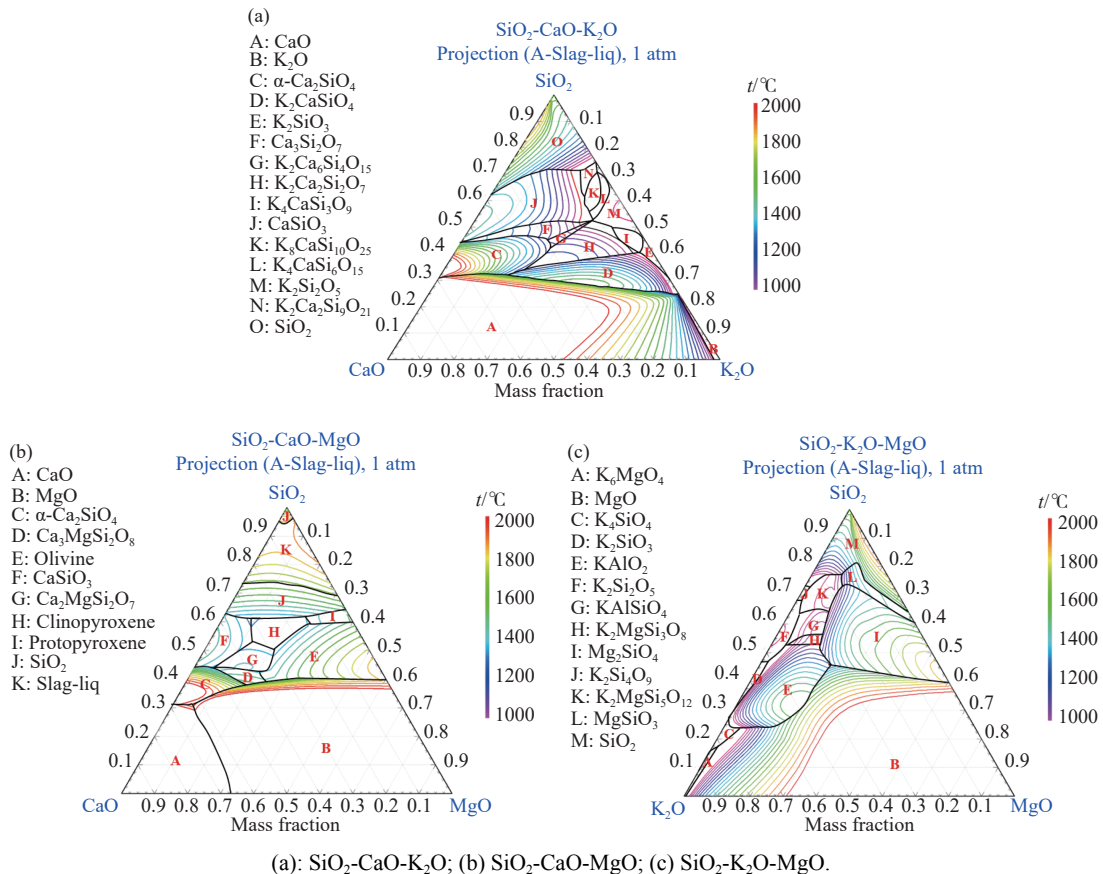


图 5 基于 FactSage 计算的三元相图

Fig. 5 Ternary phase diagrams based on FactSage

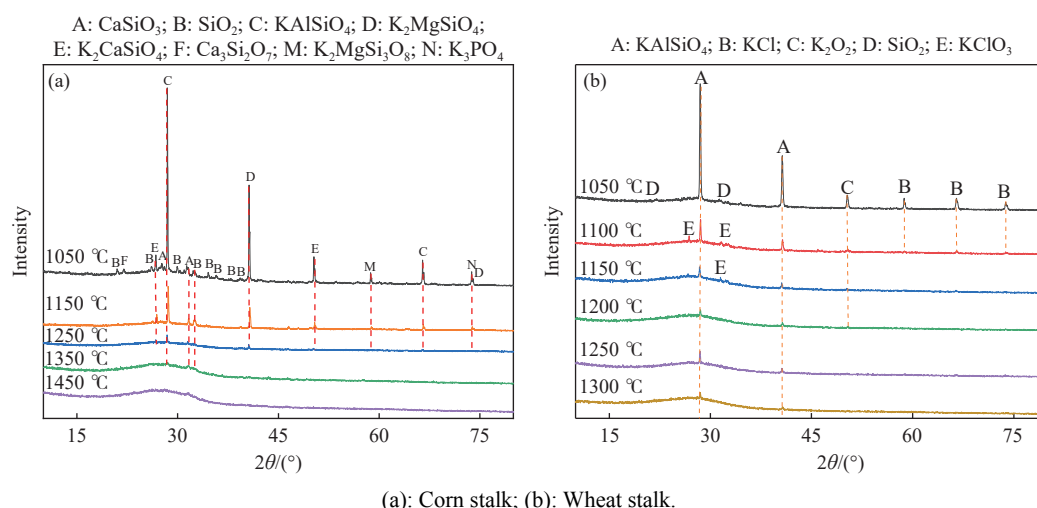


图 6 激冷灰渣的 XRD 谱图
Fig. 6 XRD patterns of quenched slag

表 3 玉米秸秆灰渣的主要晶相组成以及平均晶粒尺寸
Table 3 Average grain size of the main crystal phases in the corn straw ash slag

Crystal phase name	Average grain size/nm				
	1050 °C	1150 °C	1250 °C	1350 °C	1450 °C
CaSiO ₃	40.0	62.1	29.6	22.8	—
SiO ₂	39.1	43.8	61.9	15.7	—
KAlSiO ₄	192.9	91.0	60.7	20.5	—
K ₂ MgSiO ₄	135.2	100.4	76.6	—	—
K ₂ CaSiO ₄	90.7	51.5	59.4	—	—
K ₂ MgSi ₃ O ₈	96.1	51.2	—	—	—

这一演变结果表明,在玉米秸秆灰渣降温过程中晶相在中高温区间已开始析出并逐渐粗化,干扰了熔体的流变行为,导致黏度测量值出现显著波动,使得整体黏度偏高。

相比之下,小麦秸秆灰在整个检测温度区间内均检测到 KAlSiO₄ 的稳定存在,其晶粒尺寸波动范围较小(38.9–56.4 nm),未见明显粗化现象(如表 4 所示)。其他晶相如 KCl、K₂O₂ 等主要在低温阶段(≤1150 °C)出现,且晶粒尺寸普遍较小。随着温度降低,非晶态“馒头峰”逐渐减弱,至 1050 °C 时基本消失,表明灰渣逐渐由熔融液态向固态转变。小麦秸秆灰中晶粒尺寸随温度变化较为平缓,未出现类似玉米秸秆灰渣的剧烈晶体生长行为,因此,其黏温曲线相对平滑。高熔点相 KAlSiO₄(熔点: 1850 °C)在熔体中作为一种稳定、刚性的固相骨架持续存在,且在整个温度区间内未发生像玉米秸秆灰中那样的显著粗化或溶解。坚硬、不规则的 KAlSiO₄ 晶体颗粒相互接触、摩擦,形成了强大的内摩擦力和流动阻力,共同导致

了其整体黏度偏高的宏观现象。

如图 7 所示,玉米秸秆和小麦秸秆灰渣在高温下的晶体析出顺序、晶粒生长动力学以及高温相组成稳定性存在着明显差异:玉米秸秆灰中多种硅酸盐晶体在中高温阶段的快速析出与粗化是引起黏度突变的关键因素;小麦秸秆灰中 KAlSiO₄ 的持续存在与晶粒尺寸的稳定性,则使其表现出更为平缓但整体偏高的黏温特性。晶体析出顺序、晶粒生长动力学以及高温相组成稳定性的不同导致了两种秸秆灰在高温下的黏温行为存在明显差异。

2.5 生物质灰的微观结构演化规律

为从微区形貌和元素组成层面直接验证不同温度下晶体析出与粗化行为,对玉米与小麦秸秆激冷灰渣进行了扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS),结果如图 8–11 所示。

如图 8 所示,玉米秸秆激冷灰渣在反应温度为 1050、1250、1450 °C 时微观结构演变呈现显著阶段性特征。

表 4 小麦秸秆激冷渣的主要晶相组成以及平均晶粒尺寸

Table 4 Average grain size of the main crystal phases in the wheat stalk ash slag

Crystal phase name	Average grain size/nm					
	1050 °C	1100 °C	1150 °C	1200 °C	1250 °C	1300 °C
KAlSiO ₄	56.4	47.1	41.0	35.4	48.3	38.9
KCl	45.5	24.6	—	—	—	—
K ₂ O ₂	43.2	24.9	14.8	—	—	—
SiO ₂	14.0	—	—	—	—	—
KClO ₃	17.4	70.4	60.6	—	—	—

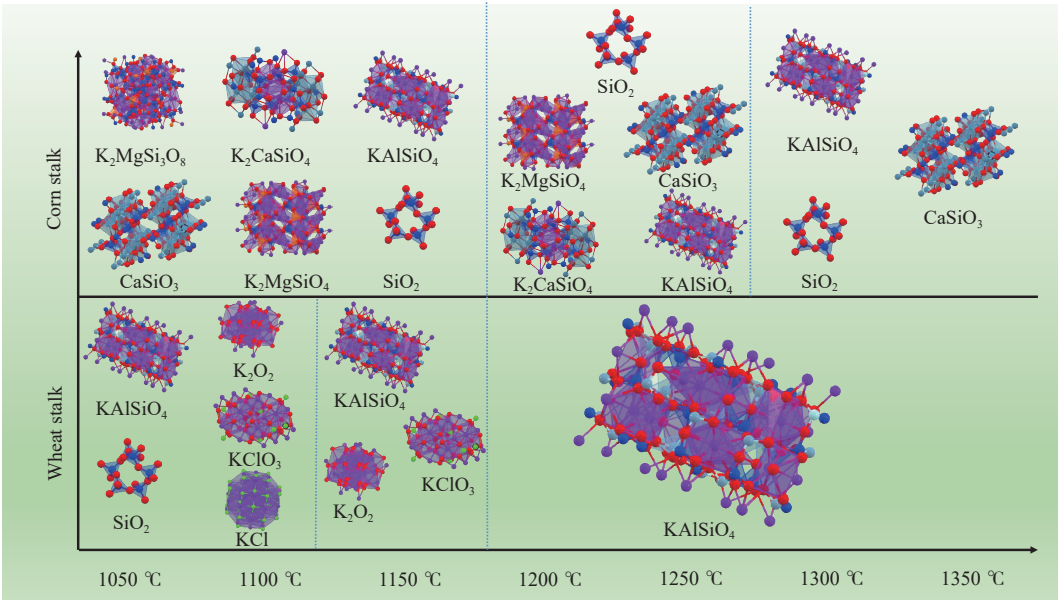
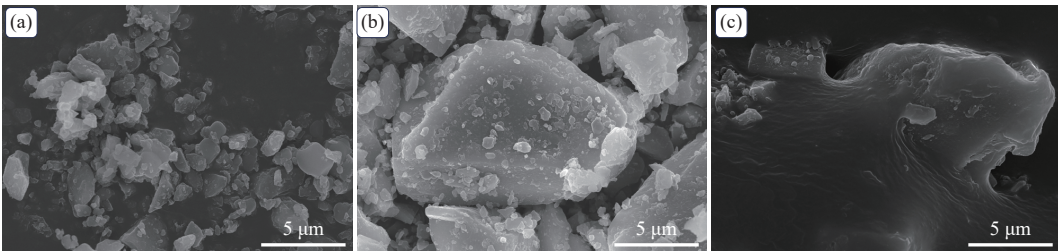


图 7 生物质灰矿物质演化规律

Fig. 7 Evolution law of biomass ash minerals



(a) 1050 °C; (b) 1250 °C; (c) 1450 °C.

图 8 玉米秸秆灰渣的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of corn stalk ash slag

当反应温度在 1450 °C 时, 玉米秸秆灰渣表面光滑, 仅存在少量未完全熔融的微细颗粒, 形貌呈现典型的高温熔体特征, 表明此时灰渣主要以液态渣形式存在, 处于熔融状态。当温度降至 1250 °C 时, 可观察到熔体基体上出现大量尺寸不一的析出颗粒。这些颗粒多数与基体界面模糊, 呈现黏连状态; 部分尺寸较大颗粒与基体界面清晰, 无明显的黏连的情况。根据灰熔融特征温度测试与 FactSage 计算的结果, 此时玉米秸秆灰渣主要处于

熔融态, 仅有少量的晶相以固态的形式存在, 由此推测尺寸较大的颗粒可能为从熔体中独立析出的晶体。当温度持续降至 1050 °C 时, 相比于 1250 °C 时样品中颗粒数量进一步增多, 平均尺寸有所减小, 分布密度显著增加。此时玉米秸秆灰渣主要以固相为主, 灰渣颗粒可能是灰渣进入固相主导区域后发生的多核结晶现象。

为进一步明晰晶体析出情况, 对 1250 °C 玉米秸秆激冷灰渣进行 EDS 面扫描及多点分析, 结果

如图 9 所示。由图 9(a)可知, 面扫描结果显示灰渣基体主要包含 Mg、Ca、K、Si、Al 等元素, 与玉米秸秆灰的化学组成特征相符。由图 9(b)可知, 颗粒中 Si 原子占比为 59.80%, 其次是 K 原子, 占比为 19.30%。这一结果与 XRD 检测结果相符, 在该温度下玉米秸秆灰渣主要由硅酸钾盐和二氧化硅组成。随机选取了五个与熔融基体无明显黏连的颗粒进行点分析, 其原子比例具有明显规律性。由于晶体析出过程中, 是多个晶体共同析出, 因此, 图中小颗粒可能是一个或一个以上的晶体组成的。1 号颗粒($K:Ca:Al:Mg \approx 4.57:1.76:1:1.36$)和 2 号颗粒($K:Ca:Al:Mg \approx 3.19:1.37:1:1.15$)的原子比与 K_2MgSiO_4 和 K_2CaSiO_4 的理论计量较吻合; 3 号颗粒($K:Ca:Al:Mg \approx 3.50:1.18:1:1.43$)同样符合钾镁硅酸盐与钾钙硅酸盐的混合相特征; 4 号颗粒

粒($K:Ca:Al:Mg \approx 5.96:2.37:1:1.21$)显示出富钾钙特征, 可能为 K_2CaSiO_4 与 $CaSiO_3$ 的混合; 5 号颗粒($K:Ca:Al:Mg \approx 2.94:1.06:1:2.41$)则表现出明显的钾镁硅酸盐(K_2MgSiO_4)组成特征。通过对析出的颗粒进行原子占比进行分析, 验证了其主晶相组成为 K_2MgSiO_4 、 K_2CaSiO_4 和 $CaSiO_3$, 这与 XRD 检测的结果是一致的, 由此说明在 1250 °C 时, K_2MgSiO_4 、 K_2CaSiO_4 和 $CaSiO_3$ 等晶相已从熔体中析出, 且形成的晶体尺寸较大, 进一步验证了晶体的析出与粗化是导致该温度区间黏温特性曲线波动的重要因素。

如图 10 所示, 小麦秸秆灰渣随着反应温度 (1050、1150、1300 °C) 变化其微观结构演变则呈现不同特征。

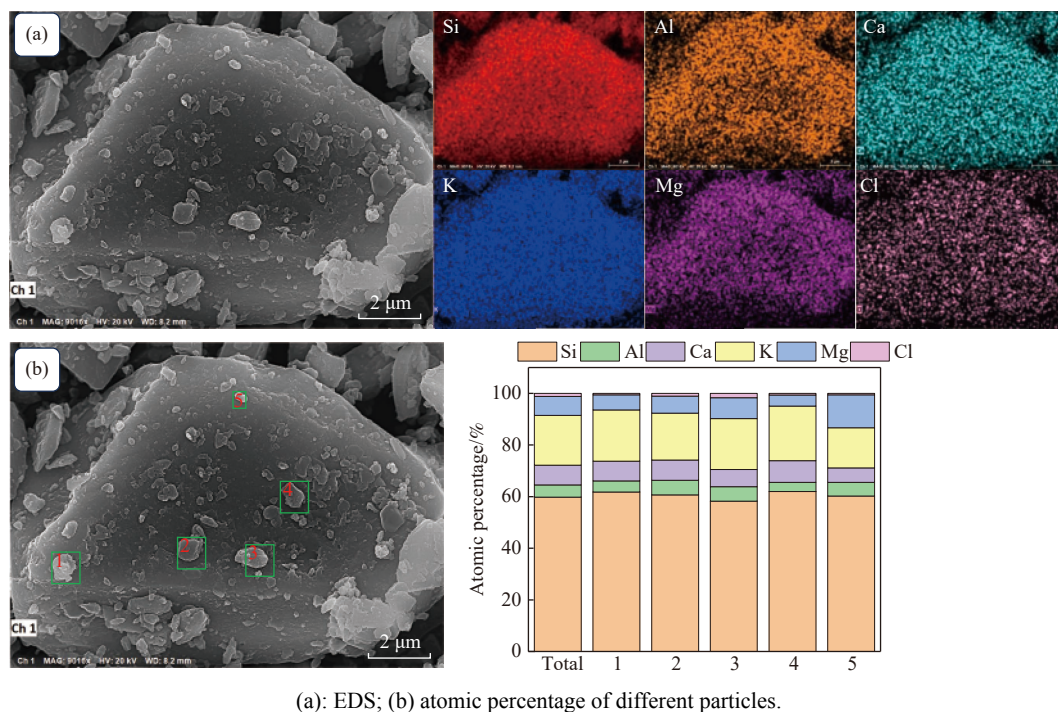


图 9 玉米秸秆 1250 °C 灰渣能谱图像

Fig. 9 Energy spectrum images of corn stalk ash slag at 1250 °C

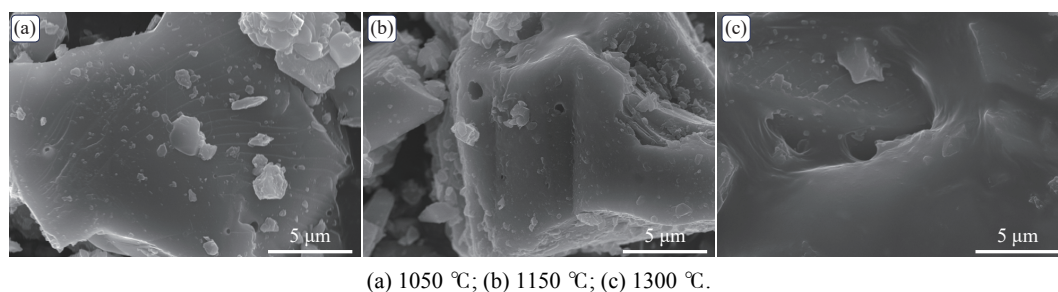


图 10 小麦秸秆激冷灰渣的 SEM 图像

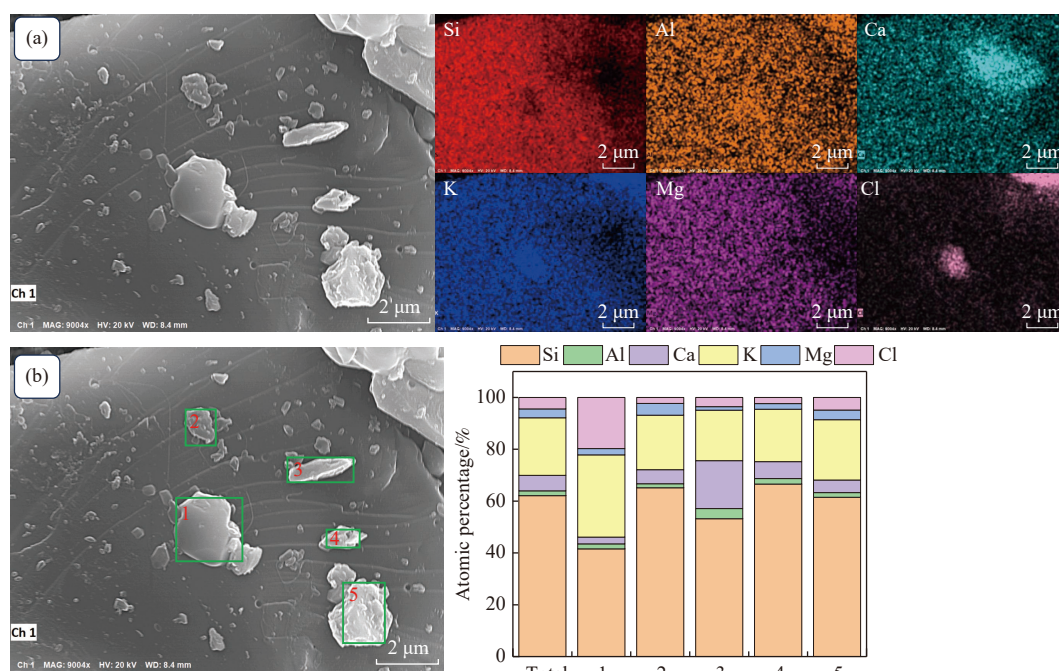
Fig. 10 SEM images of wheat stalk ash slag

在 1300–1050 °C 灰渣表面始终保持相对光滑, 表明其具有较宽的液相温度区间, 这与 FactSage 热力学计算显示的较低全液相温度和实测较低 FT 相一致。随温度降低, 小麦秸秆灰渣熔融基体上观察到明显的析出行为。在 1150 °C 时, 熔体表面出现部分半嵌入状微细颗粒, 说明该温度下小麦秸秆灰渣开始析出, 但整体析出较为缓慢。随着温度进一步下降, 在 1050 °C 时, 表面析出颗粒数量增多, 且多数颗粒与基体界面清晰, 小颗粒与基体之间基本不黏连或仅有部分黏连, 黏连现象明显减弱。由此说明, 随着温度的下降小麦秸秆灰渣晶体缓慢析出且逐步增强。

如图 11 所示, 1050 °C 小麦秸秆灰渣的 EDS 分析揭示了其复杂的析出相组成。由图 11(a) 可知, 1050 °C 时, 小麦秸秆灰渣主要由 K、Si、Al、Ca、Cl 元素组成。由图 11(b) 可知, 颗粒中 Si 原子占比为 62.08%, 其次是 K 原子, 占比为 22.19%。这一结果与 XRD 检测结果相符, 小麦秸秆灰渣中存在着 KAISiO_4 和 SiO_2 等晶相。EDS 图中出现了明显的 Cl 元素富集情况, 根据 XRD 结果显示该温度下小麦秸秆存在 KCl 与 KClO_3 的晶相。随机选取了五个与大颗粒无明显黏连或轻微黏连的小颗粒

进行区域扫描, 其原子占比如图 11(b) 所示。1 号颗粒显示出极高的 K 和 Cl 含量 ($\text{K}:\text{Al}:\text{Mg}:\text{Cl} \approx 16.69:1:1.85:10.39$), 明确对应于 KCl/KClO_3 物相; 2 号、4 号和 5 号颗粒均表现出极高的 K 含量 ($\text{K}:\text{Al}$ 比为 13.57–16.88), 表明其主要由 K_2O_2 相组成; 3 号颗粒的 $\text{K}:\text{Al}:\text{Mg}:\text{Cl}$ 比例 (约 4.94: 1: 0.36:0.90) 则与 KAISiO_4 和 K_2O_2 混合物相特征相符。XRD 检测表明, KAISiO_4 在整个温度区间持续存在, 但 SEM-EDS 结果显示其析出晶体仅可能在 3 号颗粒上存在, 由此说明其在灰渣中的含量较低。这解释了为何该相的存在未显著影响灰熔融特征温度。但作为高熔点相, KAISiO_4 在不同温度下均以固态的形式存在, 对熔体流动产生阻碍作用^[16–17]。同时, 晶粒尺寸较大的 K_2O_2 等相在低温下的大量析出与粗化, 是导致小麦秸秆灰在降温过程中黏度迅速上升的重要因素。

通过 SEM-EDS 分析从微观尺度完整揭示了两种灰渣的不同结晶行为: 玉米秸秆灰中多种硅酸盐晶体的竞争性析出与快速粗化是其复杂黏滞特性的结构基础; 小麦秸秆灰中 KAISiO_4 的持续存在与低温析出相的行为, 解释了其黏度在降温后期迅速增大的现象。



(a): EDS; (b): atomic percentage of different particles.

图 11 小麦秸秆 1050 °C 灰渣能谱图像

Fig. 11 Energy spectrum images of wheat stalk ash slag at 1050 °C

3 结 论

在生物质资源化利用过程中, 其灰高温行为影响着气化炉的运行效益。本研究选取玉米秸秆和小麦秸秆作为典型生物质原料, 对其灰的高温行为进行多尺度表征, 系统阐明了其灰化学组成—微观结构演变—宏观性能(熔融特征温度、黏度)之间的作用机理。

两种生物质灰含有较高的碱性组分含量, 其中, K_2O 含量均高于 30%, 两者熔融特征温度均低于 1300 °C。玉米秸秆灰的高温熔融行为主要由热力学平衡主导, 其灰成分高 CaO (10.39%) 和 MgO (7.33%) 的特点导致灰渣高温相组成复杂, 主要由高熔点的硅酸盐(如 K_2MgSiO_4 、 $K_2Ca_2Si_2O_7$ 、 $CaSiO_3$) 组成, 因此, 其流动温度较高(1241 °C)。小麦秸秆灰的 CaO (4.92%)、 MgO (2.82%) 含量较低, 在高温下更倾向于生成低熔点的硅酸钾盐。因此, 玉米秸秆灰在含有更高 K_2O 含量和更低 SiO_2 含量的情况下, 流动温度却高于小麦秸秆灰。

高温下, 玉米秸秆和小麦秸秆的熔渣属于典型的结晶渣, 当温度降到特定温度时, 黏度呈直线上升。玉米秸秆灰在降温过程中晶体析出迅速、晶粒粗化明显(如 $KAlSiO_4$ 晶粒尺寸从 1350 °C 的 20.5 nm 增长至 1050 °C 的 192.9 nm), 这是导致其高温黏度较高且波动剧烈的关键因素。小麦秸秆灰行为主要受动力学因素控制。在过高的 P_2O_5 (10.05%) 作用下, 高熔点 $KAlSiO_4$ 晶体在小麦秸秆熔渣降温过程中持续存在。在降温过程中小麦秸秆熔渣的晶体析出缓慢且晶粒尺寸变化较小, 但其体系中持续存在的 $KAlSiO_4$ 和低温下大量析出的 K_2O , 共同导致了整体黏度偏大及降温末期黏度的快速攀升。

基于以上研究, 建议在调控玉米秸秆灰行为的过程中需重点关注高熔点硅酸盐的调控, 可通过添加剂(Fe_2O_3 等)促进低温共熔体的形成以改善熔融特性以及黏温特性; 小麦秸秆灰, 其结渣风险源于高黏度熔体, 调控策略应侧重于抑制 $KAlSiO_4$ 的析出或改变其析出形态, 可通过添加 CaO/MgO , 改变相平衡来消耗 K_2O 和 SiO_2 , 以达到抑制 $KAlSiO_4$ 生成的目的。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

[1] ALAM T, HOADLEY A, DAI B, et al. Impact of potassium

on bio-ash slagging and resultant slag flowing characteristics under mild reducing environment[J]. *Fuel Process Technol*, 2023, 243: 107672.

[2] LI X, ZHI L, SHI W, et al. Effect of K_2O/Na_2O on fusion behavior of coal ash with high silicon and aluminum level[J]. *Fuel*, 2020, 265: 116964.

[3] BLÄSING M, MÜLLER M. Release of alkali metal, sulphur, and chlorine species from high temperature gasification of high- and low-rank coals[J]. *Fuel Process Technol*, 2013, 106: 289–294.

[4] GUO J, HE C, BAI J, et al. A new viscosity model for the high-iron coal slag based on the bond distribution[J]. *Fuel*, 2024, 357: 130043.

[5] LI F, ZHOU M, ZHAO W, et al. Ash fusion behavior modification mechanisms of high-calcium coal by coal blending and its ash viscosity predication[J]. *Energy*, 2024, 288: 129829.

[6] ZHANG H, SHEN Z, YU L, et al. Melting-dissolving kinetics and mechanism of high silica-alumina coal ash particles deposited to liquid slag wall in entrained flow gasification[J]. *Chem Eng J*, 2024, 500: 157286.

[7] KONG L, BAI J, BAI Z, et al. Effects of $CaCO_3$ on slag flow properties at high temperatures[J]. *Fuel*, 2013, 109: 76–85.

[8] HOU Y, ZHANG S, DANG J, et al. Viscosity and structure relationship with equimolar substitution of CaO with MgO in the $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ slag melts[J]. *Int J Min Met Mater*, 2024, 32(1): 70–79.

[9] PATTERSON A L. The Scherrer formula for X-Ray particle size determination[J]. *Phys Rev*, 1939, 56(10): 978–982.

[10] YAO X, JIAO F, GAO S, et al. Co-melting mechanisms for municipal solid waste incineration fly ash with fine slag from coal gasification and coal gangue[J]. *J Environ Manage*, 2024, 367: 122035.

[11] JIANG C, LI K, ZHANG J, et al. The effect of CaO and MgO on the structure and properties of coal ash in the blast furnace: A molecular dynamics simulation and thermodynamic calculation[J]. *Chem Eng Sci*, 2019, 210: 115226.

[12] ZHANG X, BAI J, VASSILEV S V, et al. Effect of phosphorus-based additives on ash fusion characteristics of high-sodium coal under gasification condition[J]. *Fuel*, 2022, 317: 127930.

[13] WU G, YAZHENSKIKH E, HACK K, et al. Viscosity model for oxide melts relevant to fuel slags. Part 1: Pure oxides and binary systems in the system $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-Na_2O-K_2O$ [J]. *Fuel Process Technol*, 2015, 137: 93–103.

[14] SCHOBERT H H, STREETER R C, DIEHL E K. Flow properties of low-rank coal ash slags[J]. *Fuel*, 1985, 64(11): 1611–1617.

[15] WANG Q, HAN K, QI J, et al. Investigation of potassium transformation characteristics and the influence of additives during biochar briquette combustion[J]. *Fuel*, 2018, 222: 407–415.

[16] LI F, WANG X, ZHAO C, et al. Influence of additives on potassium retention behaviors during straw combustion: A mechanism study[J]. Bioresour Technol, 2020, 299: 122515.

[17] WANG Q, HAN K, WANG P, et al. Influence of additive on ash and combustion characteristics during biomass combustion under O₂/CO₂ atmosphere[J]. Energy, 2020, 195:116987.

作者简介:



吴家威(1997), 博士研究生, 研究方向为含碳燃料资源化利用; 高温灰行为, 12331078@mail.sustech.edu.cn。



李俊国(1985), 博士, 研究教授, 研究方向为含碳燃料资源化利用; 高性能炭材料研发; 土壤改良与修复; 流化床反应器流动特性及应用基础研究, lijg@sustech.edu.cn。



刘科(1964), 博士, 讲席教授, 研究方向为绿色低碳甲醇; 洁净煤技术; 土壤修复与改良; 系统仿真、模拟与集成, liuk@sustech.edu.cn。