

生态环境

# 生物质与烟煤混燃过程灰分的烧结特性研究

李志坤 姚锡文 许开立 王轶寒 康子健 安邳行

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳110819)

**[摘要]** 生物质与煤的成分十分复杂,这些成分共同决定了生物质与煤混合热转化过程灰样的烧结或结渣特性,这对生物质与煤混合热转化技术的应用和推广具有重要影响。本文以典型的生物质秸秆和烟煤为原料,深入研究不同掺混比例以及灼烧温度和灼烧时间对生物质与煤混燃灰烧结特性的影响。研究表明:玉米秸秆与神木烟煤混燃过程中玉米秸秆的掺混比例越大,脱灰效应越明显。水稻秸秆与烟煤混燃后灰分含量要高于玉米秸秆与烟煤混燃后的灰分含量,这主要是由两种秸秆生物质的化学组分和结构不同所致。在相同的灼烧温度和掺混比例下,灼烧时间对灰分含量的影响不明显。随着灼烧温度的增加,玉米秸秆与烟煤混合热转化得到的灰样的灰分含量越低,脱灰效应越明显。当玉米秸秆的掺混比例由25%升至75%时,灰样形貌由原来的无规则形状或蜂窝状结构转变成明显的熔融粘结现象。灼烧温度升高,混燃灰样的结渣趋势增强,而灼烧时间对灰样微观形貌的影响较小。

**[关键词]** 玉米秸秆; 水稻秸秆; 生物质; 烟煤; 混燃; 烧结特性

**[中图分类号]** TK6 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2024)03-0076-07

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.03.013

## 0 前言

生物质与煤混合燃烧技术是将生物质废弃物转化为绿色能源的关键技术,不仅可以在一定程度上解决生物质废弃物过多造成的生态污染和资源浪费问题,还可以通过生物质与煤混合燃烧实现热力、电

力等资源和能源的供应<sup>[1]</sup>。生物质与煤的成分十分复杂,共同决定了生物质与煤混合热转化灰样的结渣特性,对生物质与煤混合热转化技术的利用具有重要影响。生物质和煤中K、Cl、S、Al和Si等元素的含量存在显著差异,生物质中的挥发性元素(K、Cl等)容易与煤中的主要成灰元素Al、Si发生复杂的化学反应<sup>[2]</sup>;此外,生物质燃料中含有大量的K和Cl,在与煤的混合热转化过程中,产生的灰分可能会导致锅炉表面严重结渣<sup>[3-5]</sup>。因此,研究生物质与煤混合热转化过程灰样的烧结或结渣特性,对于生物质燃料的安全高效利用具有重要意义。

生物质中的挥发分含量较多,而煤的固定碳含量较多,两者的燃料成分存在显著差异,因而生物质与煤的热转化特性会有显著区别。生物质与煤混合热转化过程中,不同灼烧温度和灼烧时间生成的混合灰样的烧结特性也有所不同。现有的生物质灰或煤灰的沾污结渣特性研究大部分都是针对单一生物质或煤展开的,而有关生物质与煤混合热转化灰分的烧结或结渣特性的研究较少<sup>[6-10]</sup>。因此,本文将以典型的生物质秸秆和烟煤为原料,深入研究不同掺混比例、灼烧温度和灼烧时间对生物质与煤混燃

**[收稿日期]** 2024-03-04

**[基金项目]** 国家重点研发计划资助项目(2021YFC3001300);国家自然科学基金项目(52004055);国家级大学生创新创业训练计划项目(230064)。

**[作者简介]** 李志坤(2001—),东北大学安全工程2020级本科生在读。

**[通讯作者]** 姚锡文(1987—),博士,副教授,研究方向为生物质能安全、生物质燃气净化等。

**[引用格式]** 李志坤,姚锡文,许开立,等. 生物质与烟煤混燃过程灰分的烧结特性研究[J]. 绿色矿冶,2024,40(3): 76-82.

LI Zhikun, YAO Xiwen, XU Kaili, et al. Study on sintering characteristics of ash from combustion process of mixed biomass and bituminous coal [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(3): 76-82.

灰烧结特性的影响,研究结果可为防治生物质与煤混燃灰分的沾污结渣提供科学指导。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品

实验选用的生物质为玉米秸秆和水稻秸秆,两者在农村较为常见,具有一定代表性。选用的煤为神木烟煤,两者混合燃烧制备生物质与煤混合灰样。实验所用的生物质和煤均来自沈阳市周边农村,所用的生物质与煤样如图1所示。

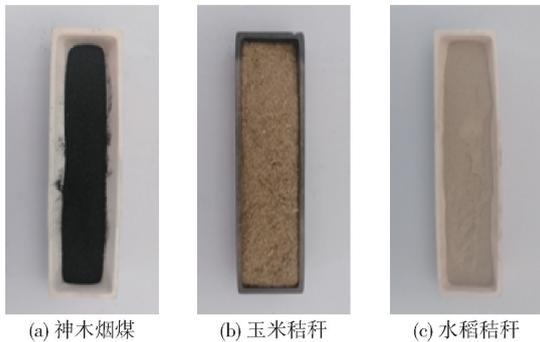


图1 实验所用的生物质原料和煤样

在制备生物质与煤混燃灰样之前,先将两种生物质和神木烟煤晾晒12 h,然后将两种生物质和煤样在 $(110 \pm 5)$  °C的烘箱中干燥12 h,接着取出干燥样品利用粉碎机粉碎,然后用60~80目筛子过筛。为了让两者充分混合,生物质与煤都选择相同的粒径范围(通过筛孔的生物质和煤样品)。

### 1.2 生物质与煤混合热转化灰样的来源与制备

目前,我国并没有发行生物质与煤混合灰样制备相关方面的具体标准。本文根据《煤的工业分析方法》(GB/T 212—2008)和《生物质中灰分的标准测试方法》(E1755-01)的规定,确定灼烧温度为600 °C、800 °C和1 000 °C。生物质的成灰时间在1 h左右,而煤的成灰时间在3 h左右,预估生物质与煤混合热转化的成灰时间介于1 h与3 h之间,所以选取灼烧时间分别为1 h、2 h、3 h。设定生物质与煤的掺混比例分别为0%、25%、50%、75%、100%。本文实验制灰所用马弗炉为XL-2000型智能一体马弗炉,如图2所示,由鹤壁市创新仪器仪表有限公司生产。

### 1.3 实验方法与分析

为了对比研究不同生物质掺混比例、灼烧温度和时间对生物质与煤混合热转化灰样的灰分含量、表观形貌及沾污结渣的影响,在制备生物质与煤混燃灰样之前,先分别按照混合比例,称取相应质量的



图2 XL-2000型智能一体马弗炉图

样品,然后放入搅拌机中充分搅拌。搅拌均匀后分别称取10 g混合样品,置于坩埚中,然后放入XL-2000型智能一体马弗炉进行灼烧,分别在600 °C、800 °C和1 000 °C下灼烧1 h、2 h、3 h,灼烧完毕后,待马弗炉内样品冷却至室温后取出备用,将灰样置于密封袋中,然后用电子天平测定灰分含量。

在实验过程中,将水稻秸秆、玉米秸秆掺混比例分别为0%、25%、50%、75%和100%的混合试样用电子秤称重,并记录。然后用电子秤称重并记录坩埚和生物质量,并称出每个坩埚的重量。在此基础上,将各装有不同物质配比的坩埚放入马弗炉中,在800 °C和1 000 °C条件下加热2 h。

由于生物质和煤炭的混合燃烧过程中会发生一系列的热转换,混合灰样会附着在坩埚的内壁上,所以在实验结束后,不能将混合灰样直接分离出来,必须将其冷却至室温,再取出坩埚,称重并记录坩埚和飞灰总量。采用上述方法,测定不同燃烧条件下的混合灰样,并进行拍摄,对比分析不同燃烧条件下的烧结形貌,研究灼烧温度、灼烧时间的影响。利用配备有X射线能谱仪(X-Max N20, Oxford)的扫描电子显微镜(SEM-EDX)分析不同工况条件下生物质与煤混燃灰样的微观形貌和元素组成。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 生物质与烟煤混燃灰样的灰分含量分析

#### 2.1.1 不同掺混比例对混合热转化灰分含量的影响

在灼烧温度800 °C条件下,不同比例生物质秸秆与烟煤混合灼烧2 h后所得灰样的灰分含量结果如图3所示。

由图3可知,在灼烧温度为800 °C、灼烧时间为2 h的条件下,随着玉米秆掺混比例的增加,其混燃灰样的灰分含量呈下降趋势,这说明玉米秆与煤混合热转化具有明显的脱灰效应,且玉米秆掺混比例越大,脱灰效应越明显;而随着水稻秆掺混比例的

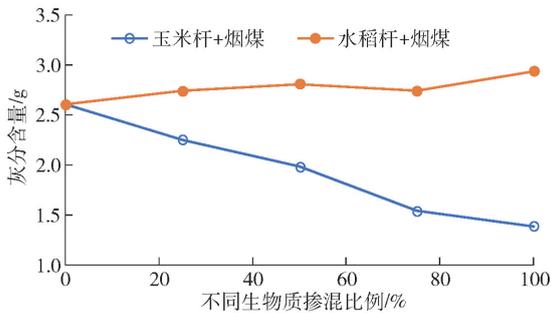


图3 800 °C条件下不同生物质掺混比例对混燃灰分含量的影响

增加,其混合灰样的灰分含量呈现先上升后下降最后又上升的趋势,但总体呈现上升趋势;当水稻秆的掺混比例为75%时,其混合灰样灰分含量最低。水稻秆与烟煤混燃后得到的灰分含量要高于玉米秆与烟煤混燃后得到的灰分含量,这主要是由两种生物质的组分和结构差异所致。

2.1.2 不同温度和时间对混合灰分含量的影响

不同灼烧温度和灼烧时间下玉米秆与神木烟煤混合灰分的含量如图4和图5所示。

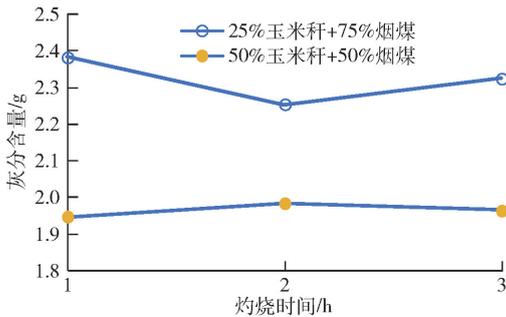


图4 温度800 °C条件下不同灼烧时间对灰分含量的影响

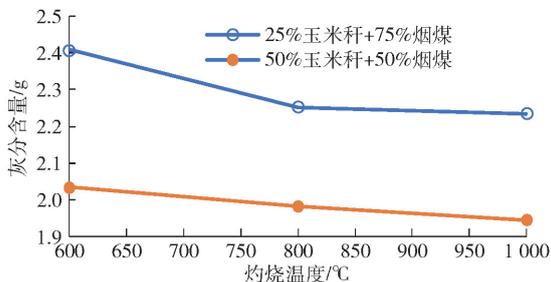


图5 灼烧时间2 h条件下不同灼烧温度对灰分含量的影响

由图4可知,当灼烧温度为800 °C、玉米秆掺混比例为25%时,随着混合热转化时间增加,其混燃灰样的灰分含量显现先下降后上升趋势,但总体灰分含量的变化不大;而当玉米秆掺混比例为50%时,随着混合热转化的时间增加,其混燃灰样的灰分含量显现先上升后下降趋势,其灰分含量变化也不大。该结果表明,在相同的灼烧温度、同种掺混比例

下,灼烧时间对灰分含量影响不明显。

由图5可知,将玉米秆掺混比例分别为25%和50%的混合物料在温度600 °C、800 °C、1000 °C下进行混合热转化2 h后发现,随着灼烧温度的增加,其混合灰样的灰分含量呈现下降的趋势,这说明随着灼烧温度的增加,玉米秆与烟煤混合热转化具有明显的脱灰效应,同时也说明低温热转化时,生物质与烟煤混合样品的燃烧不够充分,而灼烧温度越高,其混合灰样的灰分含量越低,说明燃烧越充分。

对比分析在不同玉米秆掺混比例、相同灼烧时间和灼烧温度下混合灰样的灰分含量发现,玉米秆掺混比例为50%时得到的灰分含量均低于掺混比例为25%时的灰分含量,表明该实验条件下,玉米秆的掺混比例越大,玉米秆与烟煤混合热转化过程中的脱灰效应越明显。

2.2 生物质与烟煤混燃灰样的烧结形貌分析

2.2.1 不同掺混比例对混燃灰烧结形貌的影响

当灼烧温度为800 °C时,不同掺混比例的玉米秆或水稻秆与烟煤混合热转化2 h后得到的灰样的烧结形貌分别如图6和图7所示。通过对混合热转化后的灰样形貌进行观察,可以揭示不同的掺混比例对生物质与煤混燃灰样烧结形貌的影响。

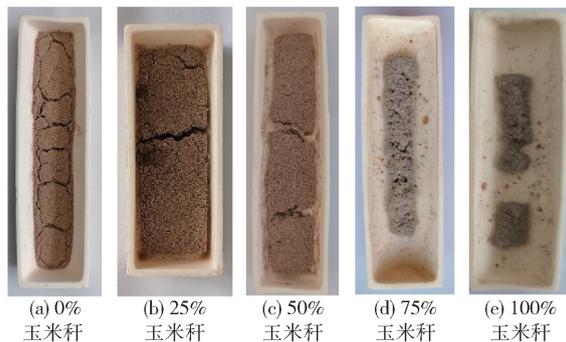


图6 玉米秆与烟煤在800 °C条件下混合灼烧2 h后灰样的烧结渣形貌

从图6和图7可以看出,当灼烧温度为800 °C时,随着水稻秆或玉米秆掺混比例的增加,其混燃灰样的表面裂痕总体上由多变少。该现象说明在该实验条件下,随着生物质掺混比例的增加,水稻秆或玉米秆与神木烟煤混合燃烧越充分。

此外,水稻秆与煤混燃灰样的裂痕多于玉米秆与煤混燃灰样,这主要是由于两者内部结构和组分不同造成的。

2.2.2 不同温度和时间对混燃灰烧结形貌的影响

将玉米秆掺混比例为25%和50%的混合物料

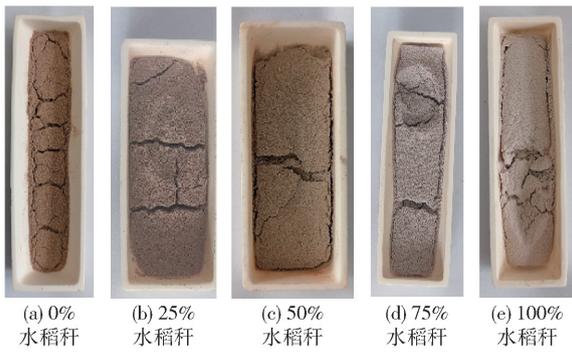


图7 水稻秆与烟煤在800 °C条件下混合灼烧2 h后灰样的烧结形貌

分别在600 °C、800 °C、1 000 °C下混合热转化2 h,得到混燃灰样的烧结形貌分别如图8和图9所示。通过对混合热转化后灰样的烧结形貌进行观察分析,研究不同灼烧温度对秸秆生物质与烟煤混燃灰样烧结形貌的影响。

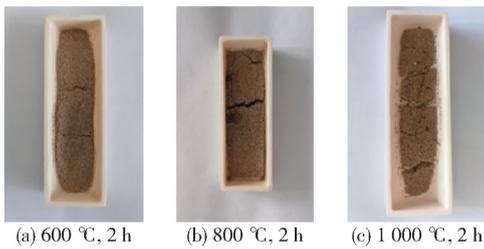


图8 不同灼烧温度条件下25%玉米秆+75%神木烟煤混合灼烧灰的烧结形貌

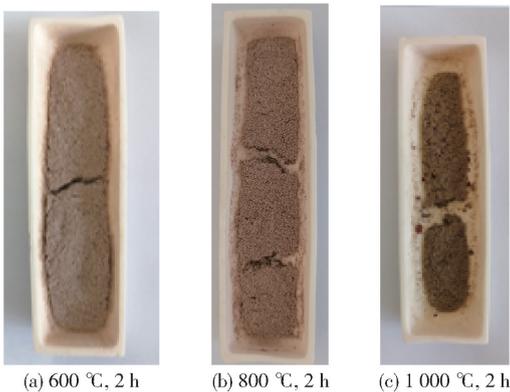


图9 不同灼烧温度条件下50%玉米秆+50%神木烟煤混合灼烧灰的烧结形貌

通过分析图8和图9发现,在温度600 °C条件下,混燃灰样的颜色不一样,有少许大颗粒状灰出现,这可能因为600 °C灼烧温度偏低,生物质与煤混合热转化不充分,灰样中仍存在较多的可燃物组分,而随着灼烧温度的增加,混合燃烧越来越充分,混合灰样颜色逐渐一致呈现浅灰色。

将玉米秆掺混比例为25%和50%的混合物料

在800 °C下分别混合燃烧1 h、2 h、3 h,得到混燃灰样的烧结形貌分别如图10和图11所示。

对比分析图10和图11可知,随着灼烧时间的增加,混合灰样的颜色由深变浅。在温度800 °C条件下,玉米秆与烟煤混合燃烧1 h后得到的灰样中有少许黑色颗粒;而随着灼烧时间的延长,混燃灰样中的黑色粒子消失,由此表明这些黑色颗粒很可能是没有完全燃烧的碳粒,这主要是灼烧时间不足导致灰样中残余大量黑色碳粒。

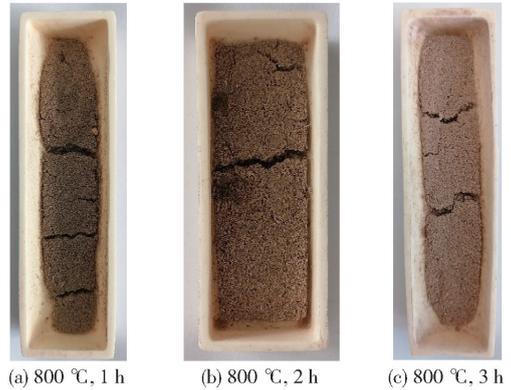


图10 不同灼烧时间条件下25%玉米秆+75%神木烟煤混合灼烧灰的烧结形貌



图11 不同灼烧时间条件下50%玉米秆+50%神木烟煤混合灼烧灰的烧结形貌

### 2.3 生物质与烟煤混燃灰的微观形貌与元素分析

以玉米秆与烟煤混燃制得的灰样为例,对比研究生物质掺混比例、灼烧温度和时间对其微观烧结渣形态及元素组成变化的影响。

#### 2.3.1 不同掺混比例对混燃灰SEM-EDX的影响

为了分析生物质掺混比例对玉米秆与烟煤混燃灰微观烧结渣形貌及元素组成的影响,在灼烧温度为1 000 °C,玉米秆掺混比例分别为25%、50%、75%,灼烧时间为2 h条件下制得混燃灰,利用SEM-EDX分析其微观烧结渣形貌及元素组成,结果如图12~

图 14 所示。

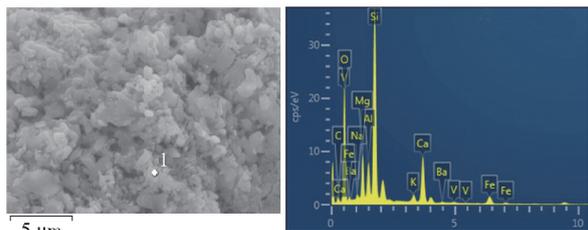


图 12 25%玉米秆 + 75%神木烟煤混燃灰 SEM-EDX 谱图

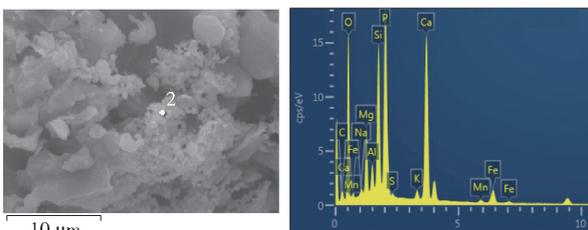


图 13 50%玉米秆 + 50%神木烟煤混燃灰 SEM-EDX 谱图

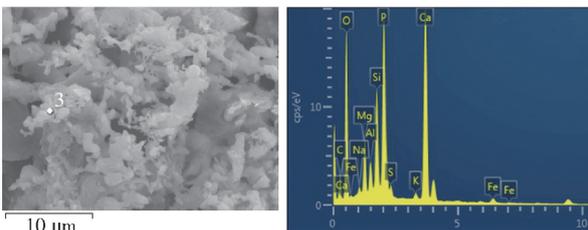


图 14 75%玉米秆 + 25%神木烟煤混燃灰 SEM-EDX 谱图

从图 12 可以看出,玉米秆掺混比例为 25% 时,混燃灰样总体表现为无规则形状,部分发生粘结聚团现象;此时飞灰中 Si 元素及 O 元素含量较多。当玉米秆的掺混比例为 50% 时,灰渣表面附着许多密实小颗粒,但未出现明显的粘结聚团现象;此时灰样中出现 P 元素,且 Ca 和 K 元素含量增多。从图 14 可以看出,当玉米秆的掺混比例为 75% 时,灰样总体已经发生明显的熔融粘结现象,结构致密紧凑。放大后发现灰样颗粒状和块状的颗粒已基本消失,而大量细微颗粒在烧结过程中形成了显著的粘结聚团现象;此时飞灰中 P、Ca 和 K 元素含量增多,且 P 和 Ca 的含量超过了 Si 元素的含量。

### 2.3.2 不同灼烧温度和时间对混燃灰 SEM-EDX 的影响

为了分析灼烧温度对玉米秆与烟煤混燃灰微观结渣形貌及元素组成的影响,在玉米秆掺混比例为 50%,灼烧时间 2 h,灼烧温度分别为 600 °C、800 °C、1 000 °C 条件下制得灰样,利用 SEM-EDX 分析其微观结渣形貌及元素组成,结果如图 15、图 16 和图 13

所示。同时,为了分析灼烧时间的影响,在灼烧温度 800 °C、玉米秆掺混比例为 50%、灼烧时间分别为 1 h、2 h、3 h 条件下制得灰样,利用 SEM-EDX 分析其微观结渣形貌及元素组成,结果分别如图 17、图 16 和图 18 所示。

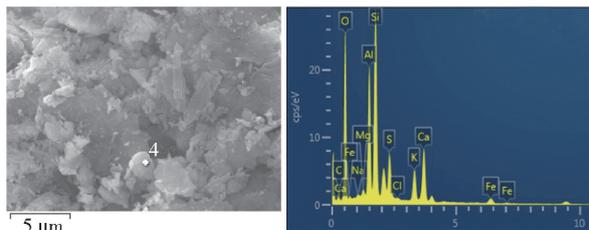


图 15 600 °C 下灼烧 2 h 得到混燃灰的 SEM-EDX 谱图

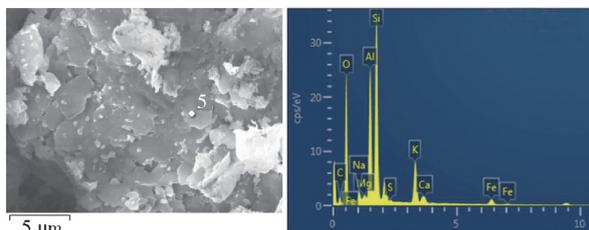


图 16 800 °C 下灼烧 2 h 得到混燃灰的 SEM-EDX 谱图

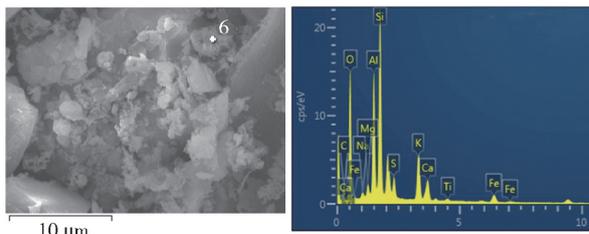


图 17 800 °C 下灼烧 1 h 得到混燃灰的 SEM-EDX 谱图

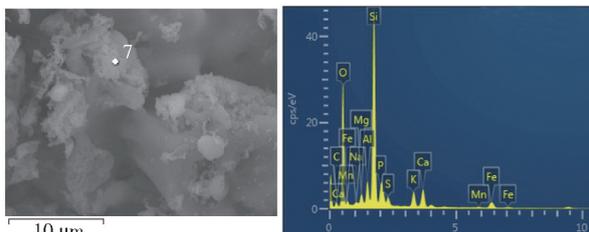


图 18 800 °C 下灼烧 3 h 得到混燃灰的 SEM-EDX 谱图

从图 15 可以看出,燃烧温度 600 °C 条件下,灰样总体表现为形态各异的不规则颗粒,以棒状和块状为主;此时灰中 O、Si、Al 元素的含量较多。对比分析图 16 和图 13 可以看出,随着温度升高,灰样中絮状颗粒减少,而软化或熔融状的颗粒增多,说明灼烧温度升高,混燃灰中出现了大量熔融态的碱金属成分。综合分析图 15、图 16 和图 13 的能谱图可知,虽然灰化温度不同,但是灰样中主要元素均为 O、Si、Al,由此说明灰分中硅铝酸盐含量较高。对比

分析图 16 ~ 图 18 可知,灼烧时间对于灰样微观形貌的影响较小;随着灼烧时间增长,灰中 O 和 Si 元素所占比重增加,这说明在温度 800 °C 条件下,随着灼烧时间增长,灰中易挥发的碱金属成分减少,而存在大量具有较高稳定性的  $\text{SiO}_2$ 。

### 3 结论

本文通过马弗炉灼烧实验研究了生物质掺混比例、灼烧温度和时间对生物质秸秆与神木烟煤混燃灰分含量及烧结渣宏观形貌、微观形态及元素组成的影响。得到的结论如下:

1) 玉米秆与神木烟煤混燃过程中,玉米秆的掺混比例越大,脱灰效应越明显。水稻秆与烟煤混燃后灰分含量高于玉米秆与烟煤混燃后的灰分含量,这主要是由两种不同的秸秆生物质内部的化学组分和结构不同导致的。在相同的灼烧温度和生物质掺混比例下,灼烧时间的差异对灰分含量的影响不明显。随着灼烧温度的延长,玉米秆与烟煤混合热转化得到的灰样的灰分含量越低,脱灰效应越明显,说明燃烧越充分。

2) 混燃过程中,随着水稻秆和玉米掺混比例的增加,混燃灰样的表面裂痕由多变少,说明生物质掺混比例增加,混燃过程越充分,而且在混燃过程中,随着灼烧温度升高,混合灰样的颜色慢慢呈现为浅灰色,而随着灼烧时间增加,混合灰样的颜色由深变浅,这主要由于灼烧时间不足导致的。

3) 生物质与煤混燃灰的微观形态受生物质掺混比例的影响显著。当玉米秆的掺混比例由 25% 升至 75% 时,灰样总体已由原来的无规则形状或蜂窝状结构转变成明显的熔融粘结现象。灼烧温度升高,生物质与煤混合飞灰的沾污结渣趋势增强,更容易形成粒度较大的渣块。灼烧时间对灰样微观形貌的影响较小,但是灼烧时间增长,灰中易挥发的碱金

属成分减少,而存在大量较高稳定性的  $\text{SiO}_2$ 。

### [参考文献]

- [1] 姚锡文,许开立,徐晓虎. 灰化温度对生物质灰特性与沾污结渣的影响[J]. 农业机械学报,2016, 47(1): 182 - 189.
- [2] FANG X, JIA L. Experimental study on ash fusion characteristics of biomass [J]. Bioresource Technology, 2012, 104: 769 - 774.
- [3] 陈刚,康顺顺,赵坤,等. 生物质燃烧过程中结焦、积灰及腐蚀形成机理及其抑制剂开发研究进展[J]. 新能源进展,2022,10(4):305 - 315.
- [4] HU S, NI Y, YIN Q, et al. Research on element migration and ash deposition characteristics of high-alkali coal in horizontal liquid slagging cyclone furnace[J]. Fuel, 2022, 308: 121962.
- [5] 牛艳青,谭厚章,王学斌,等. 辣椒秆灰熔融特性分析[J]. 中国电机工程学报,2010,30(11):68 - 72.
- [6] LI F, YU B, WANG G, et al. Investigation on improve ash fusion temperature (AFT) of low-AFT coal by biomass addition [J]. Fuel Processing Technology, 2019, 191: 11 - 19.
- [7] 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.
- [8] YAO X, ZHOU H, XU K, et al. Investigation on the fusion characterization and melting kinetics of ashes from co-firing of anthracite and pine sawdust [J]. Renewable Energy, 2020, 145: 835 - 846.
- [9] 任俊斌,李俊国,张永奇,等. 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.
- [10] WANG C, XU C, CAO Z, et al. Investigation on minerals migration during co-firing of different straw/coal blending ratios [J]. Energy Conversion Management, 2013, 74: 279 - 285.

## Study on Sintering Characteristics of Ash From Combustion Process of Mixed Biomass and Bituminous Coal

LI Zhikun, YAO Xiwen, XU Kaili, WANG Yihan, KANG Zijian, AN Zhixing  
(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** The composition of biomass and coal is very complex, and these components jointly determine the sintering or slagging characteristics of ashes in the thermal conversion process of mixed biomass and coal, which has an important impact on the application and promotion of thermal conversion technology of

the mixed biomass and coal. In this paper, typical biomass straw and bituminous coal were used as raw materials, and the influence of different mixing ratios, burning temperature and time on the sintering characteristics of the combustion ash of mixed biomass and coal was deeply studied. The results indicated that the higher the mixing ratio of corn stalk, the more obvious the deashing effect was. The ash content of rice straw mixed with bituminous coal was higher than that of corn straw mixed with bituminous coal, which was mainly caused by the different chemical compositions and structure of the two kinds of straw biomass. Under the same sintering temperature and biomass mixing ratio, the effect of sintering time on ash content was not obvious. With the increase of burning temperature, the lower the ash content of the mixed ash samples obtained from the thermal conversion of mixed corn straw and bituminous coal, the more obvious the ash removal effect. When the mixing proportion of corn straw increased from 25% to 75%, the ash morphology varied from irregular shape or honeycomb structure to obvious melting and bonding phenomenon. The slagging tendency of the mixed combustion ash was enhanced by the increase of the ignition temperature, while the effect of the burning time on the microstructure of the ash sample was small.

**Key words:** corn straw; rice straw; biomass; bituminous coal; co-firing; sintering characteristics

(上接第 75 页)

## Optimization of Copper Electrolysis Process Based on Artificial Gorilla Troops Optimizer

ZHANG Ye, NAN Junfang, SUN Peng, LI Weipeng, YAN Shuaikang  
(SDIC Jincheng Metallurgy Co., Ltd, Sanmenxia 472500, China)

**Abstract:** In the process of copper electrolytic refining, electrolyte temperature, electrolyte circulation speed, the amount of additives and current density are the key process parameters that determine the quality of copper. However, the control of these parameters is judged according to artificial experience, which lacks certain rationality. This paper proposed to use the artificial gorilla troops optimizer to optimize the control parameters in the copper electrolytic refining process in order to obtain the optimal parameter ratio. Experiments show that the quality of cathode copper is significantly improved and the power consumption is reduced by 6.173% by using the optimal parameters obtained by the artificial gorilla troops optimizer. The copper electrolysis process optimization model based on the artificial gorilla troops optimizer can accurately regulate the copper electrolysis process factors, and overcome the subjectivity of human experience control and the disadvantage of not being able to guarantee the optimal.

**Key words:** electrolytic refining; optimization algorithm; temperature; additives; current density