

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

生物质气化中钾迁移转化对灰熔融的影响及调控研究进展

李龙宇¹, 黄山秀¹, 李风海², 马名杰¹, 周美洁¹, 房倚天³

(¹ 河南理工大学化学化工学院, 河南 焦作 454000; ² 菏泽学院化学化工学院, 山东 菏泽 274015; ³ 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

摘要: 生物质资源丰富、分布广泛, 在全球能源消耗中占重要比重, 由于其可再生与碳中性, 被视为替代煤炭等化石燃料的战略选择之一。气化是生物质高效清洁利用的重要途径, 然而, 碱金属钾在气化过程中的迁移转化及其引发的熔融与结渣问题, 降低设备运行稳定性, 已成为制约生物质气化技术发展的重大挑战。为此, 本综述在介绍生物质中钾的赋存形态、气化过程中钾释放行为与迁移转化过程的基础上, 阐述了生物质气化过程中钾含量对灰熔融与结渣行为产生的影响, 分析了添加剂(硅铝基、钙基、磷基)对钾影响灰熔融行为的调控机制, 从多种原位技术和模拟手段相互耦合协作分析钾的迁移转化对灰熔融特性调控的发展趋势。旨在归纳整理生物质气化过程中钾对灰化学特性的影响机理, 从而为预防生物质气化中钾引起的灰化学问题的出现提供理论支撑和实践参考。

关键词: 生物质; 气化; 钾迁移转化; 灰熔融; 添加剂

中图分类号: TK 6

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-19

Review on the effect of potassium migration and transformation on ash fusion and its regulation during biomass gasification

LI Longyu¹, HUANG Shanxiu¹, LI Fenghai², MA Mingjie¹, ZHOU Meijie¹, FANG Yitian³

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China; ² College of Chemistry and Chemical Engineering, Heze University, Heze 274015, Shandong, China; ³ Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China)

Abstract: Biomass resources, abundant and widely distributed, accounted for a significant proportion of global energy consumption. Due to its renewability and carbon neutrality, it is regarded as one of the strategic alternatives to fossil fuels such as coal. Biomass gasification represents an important approach for its efficient and clean utilization. However, the migration and transformation of alkali potassium during gasification, along with the resulting slagging and ash fusion issues, reduced operational stability, and became a major constraint on the development of biomass gasification technology. Therefore, this paper, on the basis of introducing the occurrence forms of potassium in biomass, potassium release behavior, migration and transformation processes of potassium during gasification, expounded the impact of potassium content on the ash fusion and slagging behaviors. During biomass gasification, and analyzed the regulation mechanisms of different additives (silico-aluminous-based,

收稿日期: 2026-03-09 修回日期: 2026-05-17

通信作者: 李风海(1974—), 男, 教授, hzlfh@163.com; 黄山秀(1984—), 女, 副教授, hsx3168@163.com

第一作者: 李龙宇(2000—), 男, 硕士研究生, wy26455795@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(21875059); 煤炭高效低碳利用全国重点实验室开放课题(J25-26-101)

引用本文: 李龙宇, 黄山秀, 李风海, 马名杰, 周美洁, 房倚天. 生物质气化中钾迁移转化对灰熔融的影响及调控研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1-19

Citation: LI Longyu, HUANG Shanxiu, LI Fenghai, MA Mingjie, ZHOU Meijie, FANG Yitian. Review on the effect of potassium migration and transformation on ash fusion and its regulation during biomass gasification[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1-19

calcium-based and phosphorus-based) on the potassium-influenced ash fusion. The future development trends of ash fusion regulation were prospected through potassium migration and transformation by orienting toward the mutual coupling and collaboration of various in-situ techniques and simulation. This review aims to summarize the influence mechanisms of potassium on ash chemical properties during biomass gasification, and provides theoretical support and practical reference for preventing the ash chemical problems caused by potassium in biomass gasification.

Keywords: biomass; gasification; potassium migration and transformation; ash fusion; additive

引 言

传统化石燃料的过度使用伴随着能源的枯竭和环境污染等问题^[1]。生物质储量丰富、可再生并兼具碳中性,是一种极具潜力的可持续能源^[2]。生物质的利用可以减少CO₂的排放,是实现“双碳”目标的重要途径。热化学技术有液化、热解、燃烧、气化^[3-5]。气化技术能够将生物质有效的转化为合成气,并且在能源化工领域已形成较为成熟的规模化应用^[6]。然而,生物质中碱金属及碱土金属含量高^[7],会与硅酸盐反应生成低温共熔物,导致灰熔融温度降低^[8],进而引发结渣、沉积、团聚和腐蚀等问题^[9-10]。钾作为生物质中含量高,活性强的碱金属,是引起气化过程中灰结渣问题的重要因素^[11]。钾在气化过程中易挥发释放到气相中并在烟道受热面的尾部发生沉积^[12]。气化残留物中的钾则迁移至矿物质表面与其反应形成低温共熔相,进而诱发烧结与结渣问题^[13]。因此,深入理解生物质气化中钾迁移转化对灰熔融行为的影响及进行有效的调控,对提高气化系统运行稳定性和经济性具有重要意义。本文系统梳理了近年来生物质气化中钾迁移转化所引发的熔融结渣问题以及调控策略。重点围绕钾的赋存形态、迁移转化规律、对灰熔融行为的影响机理以及添加剂调控等方面进行综述,并对未来发展趋势进行了展望。亟需构建多尺度、多方位、多技术耦合的研究体系,以期为生物质清洁高效气化技术的可持续发展提供理论参考。

1 生物质中钾的来源及含量

从来源上,生物质一般可分为林业生物质、农业生物质、有机废弃物及畜禽粪便^[14]。目前对生物质的研究集主要集中在林业生物质和农业生物质方面。我国农业生物质资源丰富,秸秆年产量可达约10亿吨^[15]。秸秆不仅是储量丰富的可再生碳源,更是一种典型的无机矿物富集型原料^[16]。并且灰分

中富含较高比例的钾、硅、氯等元素。其中,氯元素与钾的迁移转化密切相关,主要以易挥发KCl形式存在,能够促进钾向气相的迁移,是生物质热转化过程中钾释放的关键因素,钾的释放会提升灰分中酸性氧化物占比,导致灰流动温度(FT)偏高^[17,61]。代表性生物质的灰分组成见表1。不同生物质灰分中SiO₂含量差异较大,Al₂O₃的含量较少,TiO₂含量最低。Fe₂O₃、Na₂O、MgO含量较低,CaO部分含量差异较大。K₂O含量普遍较高,主要由于钾是植物生成过程中所必需的关键营养元素^[18],而农林生物质生长过程中施用的农药与肥料(如氯化物、碳酸盐等)剂量,会显著影响钾的含量^[19]。此外,氮磷肥配施会影响作物对钾的吸收,高氮条件促进了钾向地上部转运,使秸秆作物中钾含量相应升高。生物质在生长及后续加工处理过程中混入的外源杂质(如土壤、粉尘),同样是钾元素的重要来源。对于秸秆类生物质,生长周期短、根系吸收能力强,且秸秆作为营养库与输导组织,钾富集程度通常高于树干、茎秆、树皮及粗大树枝^[20]。不同生物质中K₂O含量差异会影响其热转化过程中的迁移路径和形态演变。高K₂O含量生物质多以水溶性钾(氯化钾、碳酸钾)为主,在热转化过程中易形成黏性强的钾硅酸盐熔体,灰熔融温度较低,会增加结渣/腐蚀风险^[21]。较低K₂O含量生物质则以不溶性/难溶性钾(硅酸钾、钾长石)为主,挥发少、灰熔点相对较高、结渣风险低。因此,研究钾的迁移转化具有重要意义。

2 生物质气化

生物质气化是一种在低于化学计量比氧化极限的条件下,以气化剂(空气、氧气、水蒸气、二氧化碳)为介质,在气化炉中将生物质转化为可燃气体(合成气)、固体灰渣与可凝液体的热化学过程^[22]。该技术能够有效提升能源利用效率并减少温室气体排放,其中,合成气(CO、H₂、CH₄、CO₂)是一种可用于发电与交通领域的绿色燃料,并且氢气和一氧化

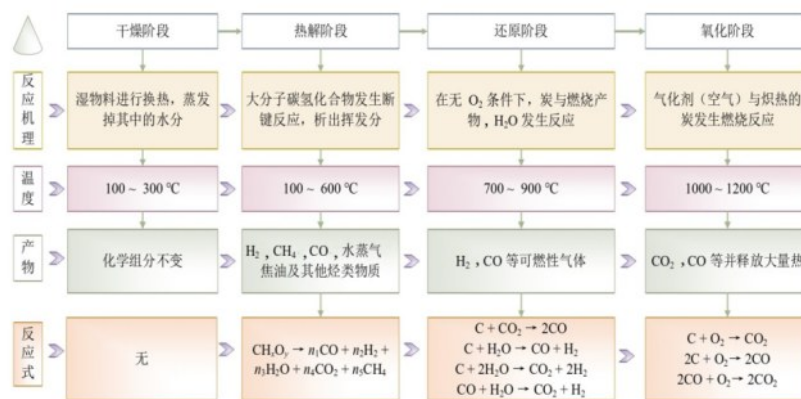
表1 农林生物质灰分组成

Table 1 Ash composition of agricultural and forestry biomass

生物质	灰分组成(wt.%)										Cl
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	
松木屑 ^[10]	22.32	5.81	9.48	6.15	3.46	42.64	0.56	3.34	3.85	0.79	1.60
小麦秸秆 ^[15]	38.84	1.67	29.41	3.24	1.66	7.09	0.40	2.15	4.42	0.00	7.06
玉米秸秆 ^[55]	43.23	1.11	32.39	3.02	1.00	6.05	0.43	8.44	0.00	0.03	4.33
杨树木屑 ^[61]	43.08	7.33	13.10	6.12	2.04	17.85	4.89	3.04	2.09	0.01	4.89
竹粉 ^[61]	51.11	6.21	20.71	3.01	2.68	6.99	1.01	5.59	1.74	0.04	1.01
玉米芯 ^[66]	31.02	4.69	29.14	4.24	1.52	6.89	4.35	5.15	4.68	0.19	8.13
水稻秸秆 ^[82]	62.51	2.37	18.30	1.70	0.80	3.21	0.85	1.03	1.20	0.01	6.03
棉秆 ^[85]	3.98	1.52	39.55	8.10	1.17	20.32	7.81	7.03	5.69	0.10	4.73

碳也具备可观的减排潜能^[23-24]。在生物质气化的反应阶段,原料在加热条件下,依次经历干燥、热解、

还原与氧化四个阶段,最终转化为焦炭、可燃气体等液态产物以及固体副产物^[25]。

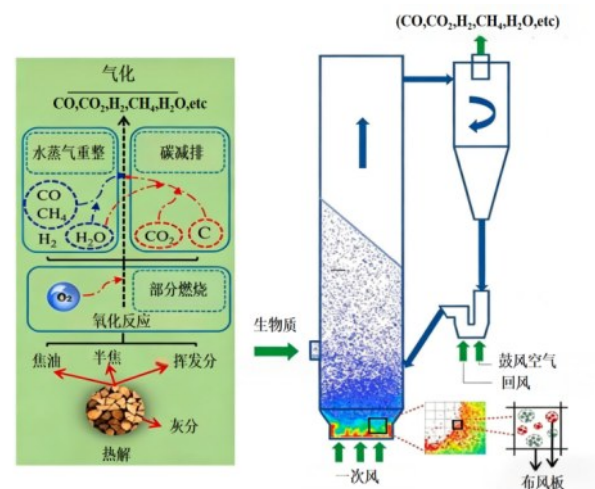
图1 生物质气化的反应阶段^[25]Fig.1 Reaction stages of biomass gasification^[25]

2.1 常用气化炉型及运行条件

2.1.1 流化床气化炉 流化床气化炉包括鼓泡流化床(BFB)和循环流化床(CFB),因其优异的传质、传热性能以及良好的混合特性和温度可控性,能够有效提高反应速率与原料转化效率,尤其适用于生物质气化中等及以上规模工艺^[26-27]。在流化床气化中,温度运行工况通常在 700~950 °C,以硅砂为床料,生物质原料在气化过程中转化形成半焦颗粒与灰分,灰分中所含的无机碱金属钾会与硅砂反应生成碱金属硅酸盐。这些产物包覆在硅砂颗粒表面,导致颗粒间发生团聚^[31],团聚行为会严重干扰流化状态,团聚的床料会堵塞布风板、降低反应活性,从而降低气化效率,是流化床运行不稳定的主要原因^[28]。对于流化床气化,主要存在钾迁移所引发的床层团聚问题,可掺混其他低钾含量原料或添加剂进行调控来降低钾的含量。也可在原料进入反应器前对生物质进行水浸预处理以脱除钾,或选用不

易与碱金属发生反应的床料或高铝床料来替代硅砂床料^[50,72]。

2.1.2 气流床气化炉 气流床气化炉具有操作压

图2 生物质流化床气化炉^[27]Fig.2 Biomass fluidized bed gasifier^[27]

力高、气化温度高(1000~1500 °C)、物料停留时间短及碳转化率高的特点^[29],可将生物质高效转化为低焦油含量的合成气。在气流床中,原料低温时会产生焦油,在高温下会生成炭黑,几乎不产生焦油,碳转化率可达到90%以上,有效保障了生物质的高效利用^[30-31]。然而,气流床气化炉对原料的适应性较差,且具有典型的高温、高水蒸气浓度运行环境,会促进碱金属(钾)向气相释放,从而导致设备腐蚀结渣问题^[43]。对此,可在原料进入反应器之前进行预处理脱钾。通过调控原料配比、优化操作工况、利用添加剂调控(优先选用硅铝基添加剂)抑制碱金属的释放来减轻对耐火材料的腐蚀和结渣风险^[61,65]。

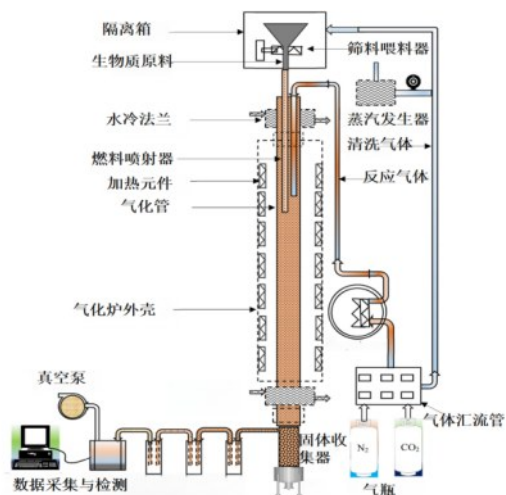


图3 生物质气流床气化炉^[30]

Fig.3 Biomass entrained-flow gasifier^[30]

制约生物质气化规模化应用的主要难题有原料气化过程中产生的焦油、颗粒物及灰分残渣^[32]。其中,焦油等污染物易导致催化剂失活、引发设备腐蚀。而最为突出的是碱金属(尤其是钾)所引发的灰问题,钾会导致灰烧结、结渣与团聚,堵塞排渣通道,严重破坏气化炉的稳定运行^[33]。因此,研究钾的迁移转化对解决生物质气化过程中的灰分问题、实现气化技术的清洁高效发展具有深远意义。

2.2 钾在生物质气化过程中的迁移转化

2.2.1 生物质中钾的赋存形态 生物质中钾的赋存形态包括占比最高的水溶性钾,其次是醋酸铵溶性钾、盐酸溶性钾和不溶性钾。水溶性钾以游离态钾离子为主,可溶于水、醋酸铵和盐酸^[34]。醋酸铵溶性钾以可交换离子形式存在,可与生物质中羧基有机结合。盐酸溶性钾是以配位键形式存在的钾离子,并以有机碱金属形态存于生物质中。不溶性钾

主要为被碳基体包裹的钾以及硅酸盐和铝硅酸盐^[35]。通常草本生物质中的水溶性钾含量(约占60%~90%)远高于木本生物质(约占20%~40%),主要赋存形态为KCl、K₂CO₃、K₂SO₄等。草本生物质不溶性钾约占5%~10%。木本生物质醋酸铵溶性钾与不溶性钾含量约在40%~60%。主要赋存形态为K₂SiO₃、KAlSi₃O₈等^[36]。研究发现,不同钾赋存形态在生物质热转化中可以相互转化。在温度较低时,部分水溶性钾向醋酸铵溶性钾转化^[37]。有机钾存在形态不稳定,在低温条件下更易与生物质中的羧基发生结合^[38]。Deng等^[39]研究发现,生物质在气化过程中,800~900 °C时会引发有机钾分解,导致离子交换态钾与水溶性钾向不溶性钾盐转化,该过程主要通过钾与铝、硅的矿化反应实现,图4为生物质在CO₂气化过程中不同钾形态之间的转化。

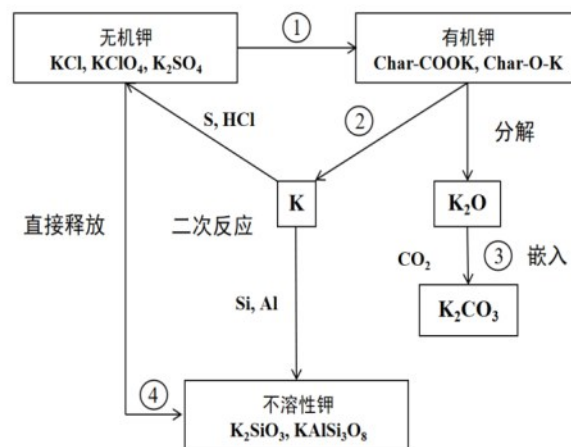


图4 生物质CO₂气化过程中K形态的转化^[39]

Fig.4 Transformation of K species during CO₂ gasification of biomass^[39]

2.2.2 气化过程中钾的释放行为 钾在生物质气化过程中释放行为受多种因素的影响,可通过反应参数(温度、气氛、含水率)对钾的释放行为进行定向调控,各参数间存在显著的耦合效应,且对钾释放的规律存在明显主次差异。Cai等^[40]通过温度与当量比(ER)对钾释放进行分析,发现在较低的温度和ER值,底灰中的钾会以氯化钾的形态存在。而在较高的温度与ER值,由于氯化钾在高温下易挥发,底灰中的钾更易赋存于含硫化合物中。Zhang等^[41]证实温度变化对气化过程中钾的释放影响,当温度从750 °C升至900 °C时,钾的最大浓度增加了1.664 mg/Nm³且总释放占比为7.9%。然而,随着温度升高,体系中的二氧化碳与氢氧化钾反应生成

K_2CO_3 ,抑制了钾的释放。另外,Zhao等^[42]在蒸汽气氛下研究发现,在800℃时,钾的释放速率随反应时间呈线性递增。温度升至1000℃时,绝大部分钾会释放到气相中。这主要由于水蒸气直接与 K_2CO_3 反应生成易挥发的KOH,提高了钾的释放速率。Mousavi等^[43]进一步通过CFD计算模拟气流床气化炉对钾的释放行为,研究发现,有机钾在气化初期快速释放,当氯化钾开始蒸发时并伴随着无机钾的析出。主要由于燃烧区存在高温与高水蒸气浓度,加快 K_2CO_3 与 K_2SO_4 的分解速率,同时水蒸气与其反应生成较多的气相氢氧化钾[图5(a)]。Guo等^[44]基于Python软件开发了钾释放与转化的动力学预测模型并通过热力学计算分析不同气氛下钾的释放行为,发现在湿氧化气氛下, K_2CO_3 的蒸发速率明显低于解离速率,导致98%的 K_2CO_3 以气态KOH的形式释放。通过增加 K_2CO_3 和 K_2SO_4 的初始量,使得体系中气态KOH的平衡浓度有效提升[图5(b)]。上述研究表明反应温度和气氛共同影响着钾的释放。温度是影响钾挥发的主要因素,直接影响钾的释放速率

与路径,随着温度的升高而增大。气氛主要表现为调节作用并影响赋存形态,不同气氛钾的释放规律也会存在明显差异。在二氧化碳气氛下,钾的释放会受到抑制。在蒸汽气氛下,会促进钾的释放。

Tchoffor等^[45]在研究小麦秸秆气化过程中发现,水分含量显著影响钾释放速率,当含水量增加到80%,此时释放速率达到最低。而Li等^[46]在此基础上,研究温度与含水率对钾释放的影响,发现20%含水量时钾释放率达到81.45%。随着含水率的增加,会抑制挥发分逸出并降低钾向气相的释放率,使其在固体残渣中富集。同时在含水量增加到80%,温度为800℃时,钾的释放率最低。然而,随着温度上升至900℃,钾的释放速率出现上升趋势。这表明温度是影响钾释放速率的主要因素,而含水率同样起到调节作用并影响钾的迁移,但依赖温度,在局部温度反应环境发挥作用,在较低温度和较低含水量时,钾的释放速率较高。在较高温度和较高含水量时,钾释放率较低,含水率的影响效果明显低于气氛。

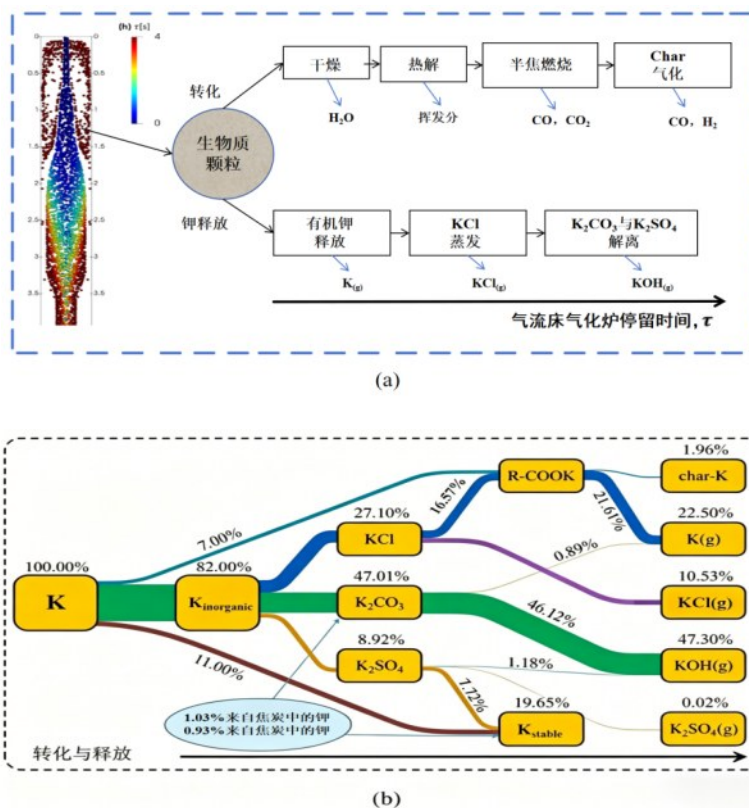


图5 (a) 气流床气化炉内的生物质钾元素释放过程^[43]; (b) 湿氧化气氛下K释放的定量途径^[44]

Fig.5 (a) Process of potassium release from biomass in an entrained-flow gasifier^[43]; (b) Quantitative pathways of K release under wet oxidizing atmosphere^[44]

2.2.3 气化过程中钾的迁移与转化 生物质气化过程中钾的迁移与转化紧密相连、相互影响,共同影响着钾在气化体系中的最终归宿(气相、固相灰渣、或设备内表面的沉积物),并由此引发气化效率、设备运行安全等问题^[47]。Huang等^[48]研究发现,小麦秸秆气化过程中,温度不超过400 °C时,离子交换态钾部分分解成气态钾,其余部分会与炭基质反应形成炭结合态钾,水溶性钾则与含氧官能团反应并固定在炭上。随着温度上升且不超过700 °C,炭结合钾开始分解并氧化为无机钾。当温度上升至700 °C,无机钾将分解为气态K和KOH;部分则通过与矿物质反应转化为不溶态钾,在特定气氛(O_2/CO_2)作用下,进一步与 SiO_2 反应形成稳定的硅酸钾。开兴平等^[49]采用有氧烘焙研究对生物质气化碱金属迁移转化行为的影响,发现有氧烘焙可显著提高玉米秸秆的固定碳含量,并促使碱金属在秸秆中富集。同时,该过程将促使部分水溶态钾向醋酸铵溶态钾转化,在后续气化中生成更多的不溶性钾。

McCaffrey等^[50]采用流化床气化炉对杏仁进行气化研究,发现杏仁壳中高含量的钾与莫来石反应

生成了钾霞石,并随烟气迁移,导致床层团聚。随着温度上升,钾与石英砂床料反应生成黏性的二硅酸钾,在局部形成黏结相并加剧团聚。Xin等^[51]研究富钾香蕉皮气化过程中钾的迁移规律,发现钾能够通过促进生物质大分子链的断裂,改变热解反应路径并增强气化反应活性。随着温度升高,钾会与硅、钙形成低熔点钾硅酸盐相,导致固体表面出现颗粒团聚现象。当通入水蒸气后,能够抑制钾的挥发,促进钾在固体残渣中的富集并提高催化活性。如图6所示。Jiang等^[52]研究富钾生物质灰和赤泥在蒸汽气氛下的反应机理,认为蒸汽的存在加快了钾盐的挥发,并促进钾盐与氧化铝(Al_2O_3)的反应,使得镁的反应活性显著提高,加剧了颗粒团聚程度。由于钾迁移至赤泥载氧体并富集在内部区域,使得部分钾与硅铝化合物反应形成 $KAlSi_nO_{2n+2}$,其余钾则与二氧化硅反应生成 $K_2O \cdot nSiO_2$,如图7所示。上述研究表明,气化过程中低熔点钾硅酸盐相的生成是导致颗粒团聚的重要因素,此外,水蒸气有助于Si-O-Si网络结构的稳定,但会促进液相生成,并增强钾硅酸盐对颗粒团聚的影响。

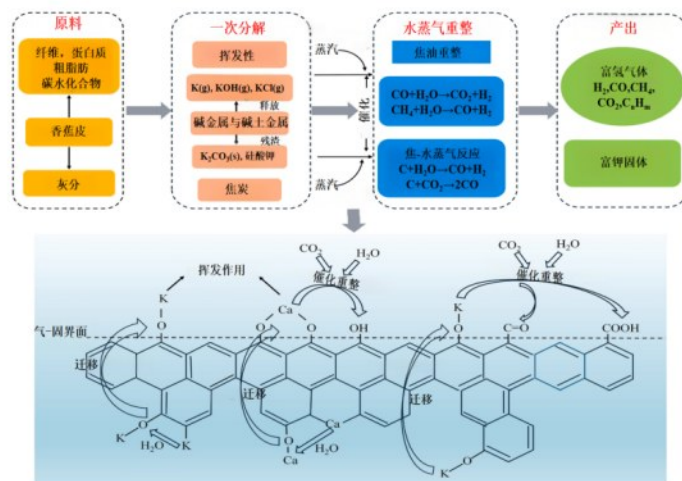
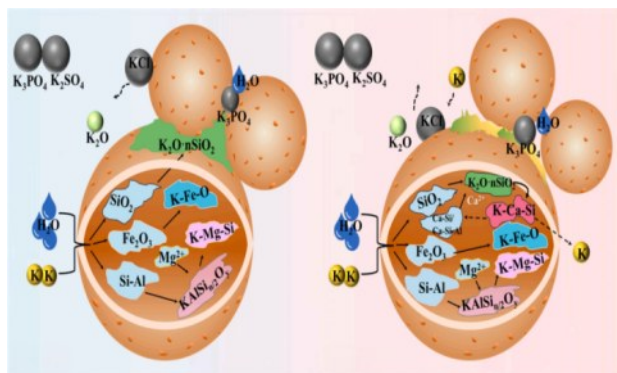


图6 香蕉皮气化过程中钾的迁移机理^[51]

Fig.6 Migration mechanism of potassium during gasification of banana peel^[51]

Alahakoon等^[53]通过象草全株(NGC)和象草茎秆(NGSC)与巨芒草共气化对钾迁移进行XRD分析,发现NGC中的活性组分钾会从结晶态钾向 $KAlSi_3O_8$ 相对稳定形态的转化。然而,在NGSC中铝含量低、硫含量高,其气化灰渣中的钾化合物以 K_2SiO_3 和 K_2SO_4 为主,而 $KAlSi_3O_8$ 的特征峰强度极弱。Hedayati等^[54]选取三种农业生物质研究气化过程中

钾的转化行为。钾的释放主要集中在碳转化阶段,大部分钾最终保留在残留焦炭与灰分中,并以非晶相形式与硅、钙及少量镁共存于灰分内。在完全碳转化阶段(950 °C),杨木灰和草本植物残留灰中的钾主要赋存于富钾钙硅酸/碳酸盐(如 $K_2Ca(CO_3)_2$ 、 K_2CaSiO_4)晶相中,而小麦籽粒残留灰中的钾则主要以富钾磷酸盐的无定形相形式存在,如图8所示三

图7 蒸汽气氛下钾盐与赤泥氧载体的反应路径^[52]Fig.7 Reaction pathways between potassium salts and red mud oxygen carriers under steam atmosphere^[52]

种生物质气化过程中灰分转化机理。上述差异表明生物质原料本身的灰分组成(如钙、硅、镁、磷、铝等元素的含量和结合方式)会直接影响灰分中钾的赋存形态。

Ge等^[55]通过不同生物质研究在气化过程中矿物质转化规律,证实转化行为受灰分组成影响且灰熔融过程会经历烧结、膨胀、鼓泡与熔融四个阶段。其中,碱土金属倾向于与 SiO_2 反应,而碱金属则易与 SiO_2 和 Al_2O_3 同时结合形成共晶体。通过Factsage软件分析预测了碱金属固化的优化区间($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$: 35–65 wt%),并发现当 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} > 5$ 时,形成以钾为主的优势矿物相,如图9所示。

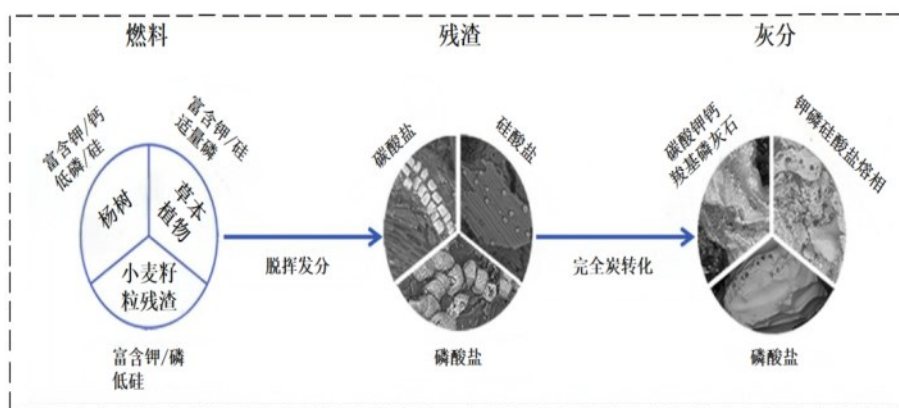
3 气化过程中钾对熔融结渣行为的影响

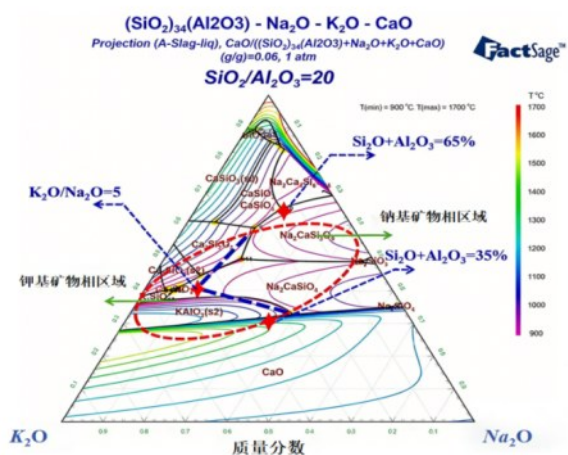
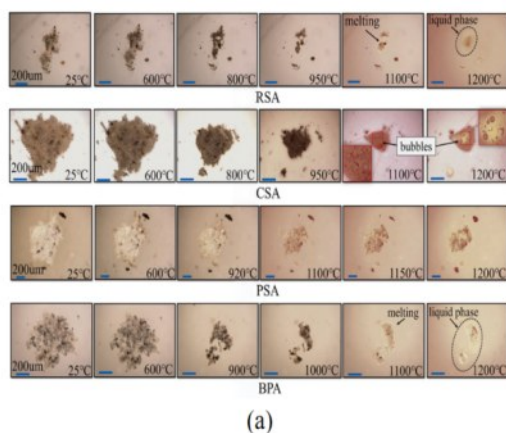
3.1 气化过程中钾对熔融行为的影响

气化过程中,原料中的无机组分在高温下经蒸发、凝结、烧结、熔融及结晶等一系列转化,最终以

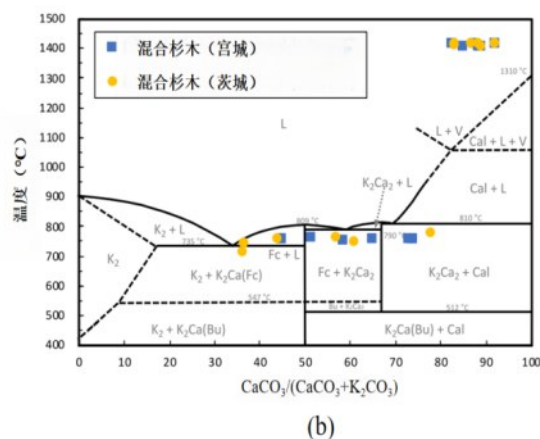
灰分形式残留或在高温下熔融成灰渣^[56]。而灰熔融温度作为广泛使用关键指标,常用来评估灰渣的熔融特性、流动性及其引发的结渣倾向^[57]。在生物质气化过程中,灰分中的碱金属(尤其是钾)是影响灰熔融与结渣行为的主要因素^[58]。Ma等^[59]研究发现,离子势较高的酸性氧化物(SiO_2 、 Al_2O_3)倾向于氧结合形成稳定的硅酸盐网络结构,从而提高灰熔融温度。相较于碱性氧化物(K_2O 、 CaO)作为网络改性体,使得稳定的架状硅酸盐网络逐步转变为链状、环状、组群状及岛状硅酸盐等结构,进而降低灰熔融温度并促进液相量的生成。Ji等^[60]在还原气氛下,研究小麦秸秆(WS)混合灰对耐火材料腐蚀行为,掺混WS将加剧耐火材料渗透。主要由于混合灰中 K_2O 含量增加促进了低熔点共熔物的形成,生成的液相物质增加了对耐火材料基质的渗透面积。此外,当WS掺混比例控制在10%时,将具有良好的排渣特性并减轻对耐火材料的腐蚀。

Liu等^[61]采用高温原位技术研究四种生物质收缩-熔融行为,不同生物质灰的熔融温度由低到高依次为稻草灰(RSA),竹粉灰(BPA),玉米秸秆灰(CSA),杨木屑灰(PSA)。由于稻草灰(RSA)钾含量最高,在1100℃时先形成液相,易引发灰熔融结渣[图10(a)]。这表明钾含量越高,灰在低温下更易发生黏结、收缩、液相生成与膨胀,提前进入熔融阶段。对于生物质灰的收缩特性,灰的收缩过程由温度主导,升温速率对其影响较小,但收缩能力与($\text{K}_2\text{O}+\text{Cl}$)含量呈线性相关,其中CSA灰分的最大收缩率可达90%,四种生物质灰随温度变化的熔融行为如图4所示。Cheng等^[62]针对富钾空果串开展水热碳化预处理研究,处理后的 K_2O 含量从37.28%降至10.83%且灰组分趋于稳定。随着钾含量的减少,

图8 三种生物质气化过程中灰分转化机理^[54]Fig.8 Ash transformation mechanism during gasification of three types of biomass^[54]

图9 碱金属与碱土金属矿物相^[55]Fig.9 Mineral phases of alkali and alkaline earth metals^[55]

(a)



(b)

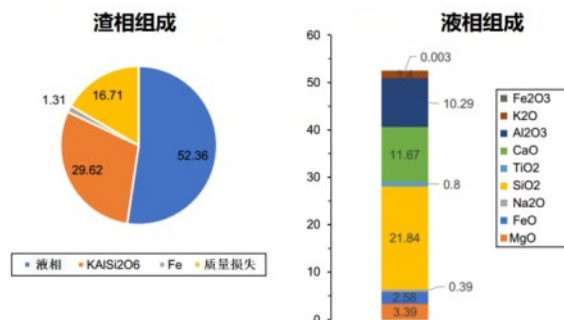
图10 (a) 富钾生物质灰在不同温度下的熔融行为^[61]; (b) $K_2CO_3 - CaCO_3$ 相平衡状态图^[63]Fig.10 (a) Melting behavior of potassium-rich biomass ash at different temperatures^[61]; (b) Phase equilibrium diagram of $K_2CO_3 - CaCO_3$ ^[63]

3.2 气化过程中钾对结渣行为的影响

Mansoor 等^[64]采用流化床气化炉研究玉米壳的理化特性,灰中的高含量氧化钾(K_2O)能够催化气化反应过程。在流化床系统中,随着反应的进行,钾会与硅质床料反应生成硅酸钾,导致床层团聚。Alam 等^[65]研究还原气氛对生物质灰结渣流动行为的影响。通过热力学计算发现,向生物质灰中掺混 21% 氧化钾+14% 氧化铝,并随着温度升至 1300 °C 以上时,体系内的熔融相占 52.36 wt%,固相占 29.6 wt%。这归因于氧化钾和氧化铝共存会显著抑制灰分骨架熔融,两者反应促使固相硅铝酸钾的生成,阻碍了熔渣的流动,如图 11 所示。

Yao 等^[66]根据不同操作参数研究对玉米芯气化过程中灰沉积的影响。证实气化中提升当量比与气化温度能协同增强对钾物质在旋风分离器中

高熔点石英与钙长石矿物相比比例增加,使得灰流动温度提升了 217 °C。Koido 等^[63]基于碳酸钾-碳酸钙相平衡,对低钙富钾柳杉和高钙低钾树皮进行掺混研究。通过调控体系中 $Ca/(Ca+K_2)$ 摩尔比能够影响灰熔融温度,当比值小于 83% 时,高温半球温度临近共晶点。当比值大于 83% 时,可使熔融温度升至 1420 °C 并抑制结渣[图 10(b)]。此行为由于高熔点的钾钙碳酸盐(如氟碳钙钾石、碳钾钙石)的存在对灰熔融温度起到的重要调控作用。因此,在实际应用中,通过调控钾的含量、赋存形态及其与矿物相的平衡,是改善生物质气化灰熔融特性、降低设备运行风险的重要因素。

图11 FactSage 软件计算所得渣相与液相组成^[65]Fig.11 Slag and liquid phase composition calculated by FactSage^[65]

的捕集效果。然而,随着当量比的升高会减少飞灰中的硅酸盐矿物,对飞灰形貌未产生影响。灰中矿物组成在不同运行时段保持稳定,而飞灰的结渣程度则随停留时间延长而加剧。Li 等^[67]在还原气氛下

研究了三种污泥对小麦秸秆气化过程中灰熔融行为的影响。铝厂污泥(APS)添加能显著地降低了混合灰中桥氧键与非桥氧键的比值,同时使混合体系的灰熔融温度上升,这表明 APS 添加比例的增加能有效促进高熔点矿物(如 KAlSiO_4 与 KAlO_2)的生成。灰熔融温度会受网络结构的稳定性影响,而其稳定性与网络修饰体和网络形成体的比值密切相关,通常 NBO/BO 比值会随灰分组成变化,当比值较高时,

灰中较高的碱性氧化物会破坏桥氧键,降低分子间作用力与硅酸盐聚合度,最终导致灰熔融温度下降。而 NBO/BO 比值较低时,表明灰中酸性氧化物较多,可形成稳定的四面体网络结构,提高灰熔融温度^[68]。目前,对于灰熔融行为评判存在多种模型。表 2 总结了不同灰熔融判断模型的适用范围和优缺点。

表 2 不同灰熔融判定模型

Table 2 Different ash fusion determination models

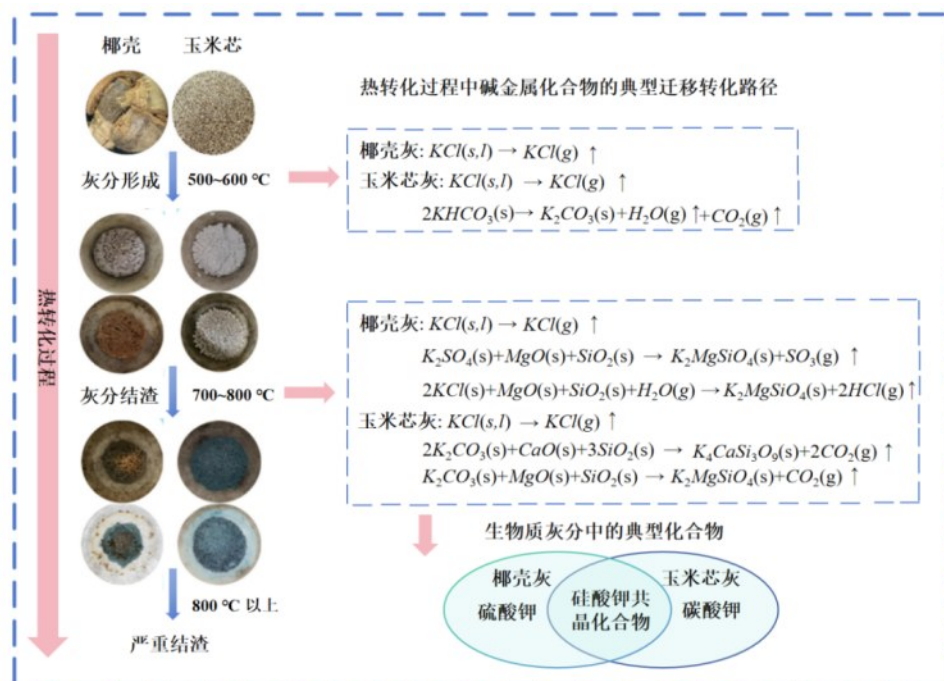
灰熔融判定模型	本质	计算表达式	适用范围	优势	劣势
非桥氧/桥氧比 NBO/BO ^[67-68,70]	硅酸盐/铝硅酸盐熔体网络聚合度	$\frac{NBO}{BO} = \frac{(CaO + MgO + K_2O + Na_2O) - (Al_2O_3 + Fe_2O_3)}{SiO_2 + 2(Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$	当 $(CaO + MgO + K_2O + Na_2O)$ 含量过多,会高度解聚甚至孤立结构,而 $(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ 含量过多并大于 $(CaO + MgO + K_2O + Na_2O)$ 会出现负值、电荷过度补偿、高度聚合,通常在 $0.4 < NBO/BO < 2$ 范围较为稳定	可通过网络结构变化反映灰熔融温度变化	对灰分含高磷/硫/氯的农业废弃物适配性有限
灰熔融温度测定仪 (AFT) ^[58-59]	宏观灰熔融行为	实验测定的特征熔融温度(DT、ST、HT、FT)	燃料灰	依据工业标准、直观反映灰熔融温度变化	无法解释机理、受实验条件影响、重复性差
碱酸比 B/A ^[69-70]	碱性/酸性氧化物比例	$B/A = \frac{(CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Fe_2O_3)}{(SiO_2 + Al_2O_3)}$	$0.3 < B/A < 0.7$ 结渣风险低, $B/A < 0.3$ 无明显结渣风险,灰熔融温度高, $2 > B/A > 1$ 表明高度结渣,灰熔融温度较低	计算简单、可反映灰分熔融特性及生成低熔点矿物的结渣倾向	无法反映结构细节,忽略配位与矿物形态

Zhou 等^[71]研究发现,玉米秸秆在气化过程中的灰渣质量随温度升高与停留时间延长而降低,由于灰渣矿物组成随温度发生转变。当温度低于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,主要物相为 KCl 与 SiO_2 。当温度升至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上后,这些组分将转化为低熔点钾硅酸盐,从而导致灰分熔融结渣。Yao 等^[72]通过扫描电镜-能谱对玉米秸秆气化过程中灰分的团聚进行分析,发现灰颗粒中存在较多的钾硅酸盐。而气化过程中造成的严重灰分沉积和结渣可能归因于低熔点含钾化合物与其他矿物质发生混溶,使其形成熔点显著低于单一组分的富钾共晶体混合物。Liu 进一步印证了该现象的发生。Liu 等^[73]研究两种富钾生物质灰(椰壳和玉米芯)在热转化过程中钾的迁移对结渣的影响,发现灰结渣的主要原因源于钾的迁移且随温度的升高而加剧,观察到温度超过 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,灰颗粒因低熔点的硅酸盐熔融相(K_2MgSiO_4 、 $\text{K}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$)生成引发团聚黏附,伴随着结渣的出现。

此过程中,可溶性钾盐(K_2SO_4 、 KCl 、 K_2CO_3)均参与向共晶硅酸盐化合物转化的反应,如图 12 所示的富钾生物质灰热转化过程的结渣机理。对此,调控生物质气化过程中的结渣行为,关键在于调控钾的迁移转化过程。可通过改进操作条件(如温度、停留时间、掺混比等)等方式,使得钾反应生成高熔点稳定矿物相,从而有效缓解灰熔融结渣问题,保障气化技术的长期稳定运行。

4 添加剂对钾影响灰熔融行为的调控

为减少生物质热化学转化中碱金属(特别是钾)迁移行为导致的灰结渣团聚问题^[12-13],水洗预处理能有效去除生物质中约 69% - 90% 的钾并改善燃料的品质^[74]。但是,水洗用水量且废水处理成本较高。Mu 等^[75]通过水洗/酸洗法对生物质中钾进行

图 12 钾型生物质灰热转化过程中的结渣机理^[73]Fig.12 Slagging mechanism during thermal transformation of potassium-type biomass ash^[73]

预处理,发现酸洗脱除钾效果比水洗更为显著,可有效去除水溶性与酸溶性钾。虽然酸洗在高效脱钾、改善部分工艺性能方面优势突出,但也存在着原料结构破坏,处理成本较高的问题。Wang等^[76]通过不同预处理方式对生物质的灰行为进行研究,发现水洗可以有效脱除钾元素,提升灰中酸性氧化物含量并促进灰熔融温度的提高,添加剂的加入使得低熔点钾矿物转化生成高熔点的含钾矿物质。吴士博^[77]通过水洗和添加剂联用对小麦秸秆灰熔融温度的影响,研究表明,经过协同处理后,小麦秸秆灰分中无低熔点钾盐存在(KCl 、 K_2SO_4),主要以高熔点稳定的钾硅铝酸盐形式存在,并有效缓解了结渣问题。Yao等^[72]研究证实,通过对原料进行水洗预处理或在洗涤水中添加碱金属吸附剂等方式,能够减轻灰分团聚问题。对此,水洗/酸洗与添加剂联用具有可行性,水洗/酸洗主要作用是脱除钾并将引起灰分结渣的因素去除和减少,而添加剂主要将残余碱金属转化为高熔点铝硅酸盐,从而显著提高灰熔点。然而,水洗/酸洗预处理与添加剂协同处理的经济性问题有待验证。工业化应用可能存在预处理水耗高、能耗大、废水量多与成本高等问题,目前尚无形成统一的预处理与添加剂联用工艺规范、结渣/腐蚀评价标准。

添加剂不仅通过吸附和化学反应有效调控钾

的迁移转化,还能从工业废物中提取回收并进行高效利用^[78]。主要体现在调控钾的迁移转化、抑制其挥发释放、影响结渣行为及其改变与灰分的相互作用。对于钾的排放曲线的差异能够从K:Cl与K:(Si+Al)比例的方面来阐述:高氯含量和/或低(Si+Al)含量会促进氯化钾(KCl)或氢氧化钾(KOH)的气相释放,而高(Si+Al)含量则抑制钾的释放,有利于钾固定在固相中^[79-80]。因此,添加剂是一种解决生物质结渣的极具前景的手段,不仅有效地捕获关键气相碱金属化合物(如 $KCl(g)$ 、 $KOH(g)$),还能促进钾在固相中固定^[81]。

4.1 硅铝基添加剂对钾的调控

高岭土和粉煤灰是广泛应用的两种硅铝基添加剂。高岭土与煤灰掺混被证实是解决气化过程中结渣、积灰及团聚问题的有效途径。这主要由于二者富含的硅铝组分能够捕获生物质中的钾,并将其转化为稳定的钾硅铝酸盐,使得更多的钾被固定于灰中,从而缓解相关灰问题^[82]。Zhang等^[83]采用两种粉煤灰对玉米秸秆(CS)焦气化过程中钾的固定进行研究,通过线性拟合发现,掺混比例(Wi)与钾滞留率(Φ_K)基本呈正相关。当煤灰(NA)掺混比例为10%时,固钾效果最好,固定率达到95%,而煤灰(WA)对应固定率为91%[图13(a)]。对比表明,煤灰(NA)的固钾效果更优,其硅铝基组分(SiO_2 、 Al_2O_3)

总含量高于煤灰(WA),是实现钾高效固定的关键因素,机理在于钾与硅铝组分优先反应生成稳定的钾硅铝酸盐矿物(如白榴石 KAlSi_2O_6 、钾长石 KAlSi_3O_8),从而提升钾的固定率。此外,添加粉煤灰还可以使灰渣的熔融温度提升 $150\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 。Zhang等^[84]进一步通过模拟生物质气化工况研究粉煤灰对混合物钾固定的影响,通过XRD分析,发现当煤灰(KCl-80NA与KCl-80WA)掺量为80%时,氯化钾的衍射峰消失,并且此掺量下固钾效果最佳[图13(b)],NA和WA体系中的总钾量分别有56.47%和30.74%被固定于固相中,当NA的掺量降为60%时,

检测到 KAlSiO_4 ,这表明NA含量变化会影响钾铝硅酸盐的生成并改变钾的赋存形态。在较低NA含量下,钾主要以 KAlSiO_4 形式存在,随着NA含量升高, KAlSiO_4 可进一步与 SiO_2 反应转化为稳定的 KAlSi_3O_8 。然而,WA体系中未检测到 KAlSi_3O_8 。主要由于WA灰中硅铝组分相对较低且其他碱金属组分(Ca、Fe、S)含量相对较高,在高温条件下互相反应抑制了 KAlSi_3O_8 的生成。这表明对于不同煤灰中硅铝组分总含量高的,更有利于增强对钾捕获能力。

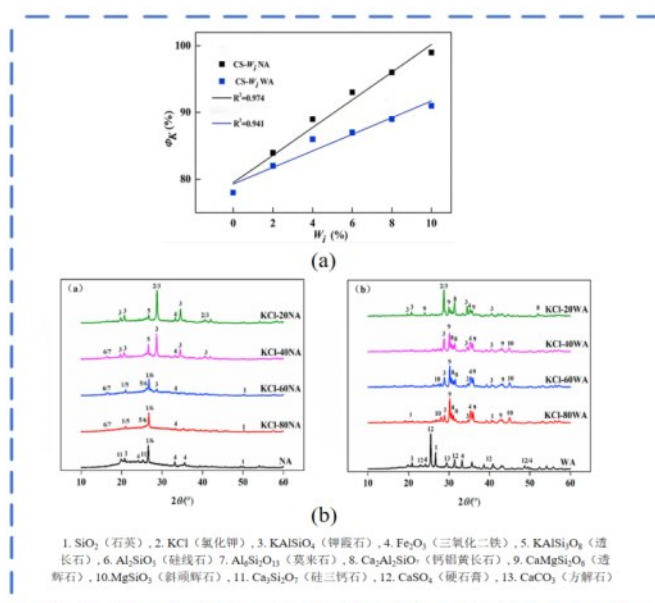
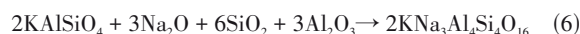
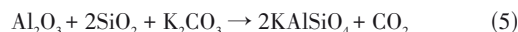
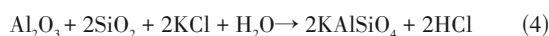
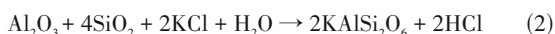
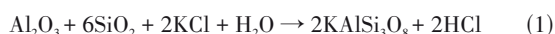


图13 (a) 添加剂含量对钾固定率的影响^[83]; (b) 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下添加不同比例煤灰样品的XRD谱图^[84]

Fig.13 (a) Effect of additive content on potassium fixation ratio^[83]; (b) XRD patterns of samples with different ratios of coal ash added at 1000 $^{\circ}\text{C}$ ^[84]

Fan等^[85]研究高硅铝煤灰对富钾棉秆灰(CSA)烧结与熔融特性的影响,通过热重分析,随着沙咀子煤灰(SJZA)掺量增加,KCl挥发过程对应的最大质量损失速率逐渐下降[图14(a)],相应吸热峰强度自掺量10%起持续减弱,在掺量达到50%时完全消失[图14(b)]。当掺量超过20%,混合灰的DSC曲线在950 $^{\circ}\text{C}$ 以上呈现明显的放热峰,并且当掺量为50%时固钾效果最好,此时钾盐的总含量达到最低,这由于低熔点钾盐(KCl、 K_2CO_3)会转化生成高熔点钾铝硅酸盐(KAlSiO_4 、 $\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$),使得棉秆灰熔融温度升高。相关的反应方程式如下^[85]。



Li等^[86]在还原气氛下,通过添加高岭土可调控生物质灰中钾的迁移行为。与纯小麦秸秆灰相比,添加15 wt%高岭土混合灰表面呈光滑熔融状态且出现部分较大颗粒[图14(c)],主要由于高岭土的加入使得灰中高熔点钾霞石(KAlSiO_4)含量增加,而氯化钾与碳酸钾的总含量降低,从而抑制钾的挥发。然而,高岭土对钾的捕获能力随温度升高呈先增后降的趋势,这主要因为温度上升,低熔点化合物覆盖其孔隙结构导致高岭土孔隙率下降。同时,钾在固相(熔渣/灰分)中的传质速率远低于气相并且使高岭土活性比表面积减小,导致其化学反应强度与

速率的下降。Yuan等^[13]首次提出“矿物相对钾捕集能力”的概念,并在固态排渣条件下开展研究。发现添加3 wt%高岭土会使生物质灰气化残渣中铝酸钾(KAlO_2)与硅酸钙钾(K_2CaSiO_4)含量降低,而钾铝硅酸盐(KAlSiO_4)含量上升[图 14(d)]。当高岭土添加量增至5 wt%时,铝酸钾进一步转化为钾铝硅酸盐与石榴石并增强固钾能力,同时部分钾铝硅酸盐中的钾转化为石榴石,使得残渣中总钾含量提升[图

14(e)]。表明白榴石的固钾能力优于钾铝硅酸盐,且其结晶有助于抑制床层团聚现象。此外,富钾秸秆灰渣体主要由Si-O-Si、Al-O-Si、Si-O-K及Si-O-KAl键(Al^{3+} 、 Si^{4+} 为四面体配位)构成,而Si-O-K、Si-O-KAl键中 K^+ 对于补偿 Al^{3+} ($[\text{AlO}_4]$)所产生的电荷不平衡。随着硅铝组分的加入使Si-O-Si键下降, Si-O-KAl键上升且 $[\text{AlO}_4]$ 含量也随之上升,从而使得渣体高效固钾^[13,87]。

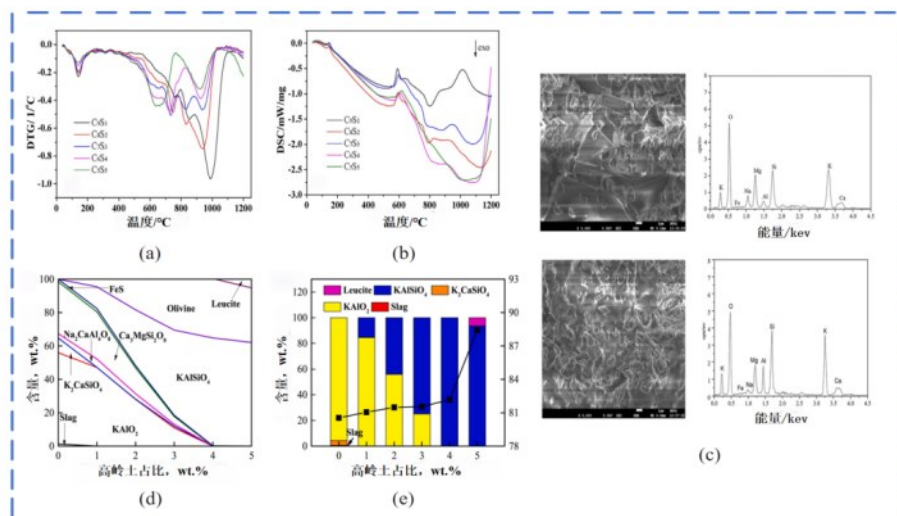


图 14 (a) CSA/SJZA 混合体系的 DTG 曲线^[85]; (b) CSA/SJZA 混合体系的 DSC 曲线^[85]; (c) 纯小麦秸秆灰与掺混 15 wt% 高岭土混合灰形貌与元素组成^[86]; (d) 高岭土添加后凝聚相的形貌特征^[13]; (e) 钾元素在各凝聚相中的分布情况^[13]

Fig.14 (a) DTG curves of CSA/SJZA mixture system^[85]; (b) DSC curves of CSA/SJZA mixture system^[85]; (c) Morphology and elemental composition of pure wheat straw ash and its blended ash with 15% kaolin addition^[86]; (d) Morphological characteristics of condensed phase after kaolin addition^[13]; (e) Distribution of potassium in various condensed phases^[13]

4.2 钙基添加剂对钾的调控

氧化钙和方解石因其成本低、效率高、易获取等优点,常被用作钙基添加剂^[88]。钙基添加剂不仅能够减轻富碱生物质气化中产生的灰烧结问题,还可通过高温化学反应抑制低熔点钾硅酸盐生成,改变灰渣组成来调控灰熔融温度^[89]。Ding等^[90]研究添加剂对小麦秸秆气化过程中钾失活的影响,发现钙基添加剂的引入显著抑制了灰中钾的失活,当添加量为5 wt%时,抑制效果最好。其机理在于灰中钾会与钙竞争并结合部分硅形成稳定的高熔点矿物相。Li等^[91]发现稻草气化过程中产生的灰渣因 SiO_2 含量过高而 K_2O 相对不足,难以破坏稳定的硅酸盐网络且灰渣中的钾会在熔融过程中挥发,导致稻草灰渣黏度较高。通过加入氧化钙,可与灰渣中 SiO_2 反应生成硅灰石并减少熔点较低的硅酸钾生成,且当氧化钙添加比例小于10%时,可显著提高稻草灰的流动温度,如[图 15(a)]所示 Ca^{2+} 对硅酸盐网络结构

的影响机理。Li等^[92]采用橄榄石为床料研究钙基添加剂对富钾农业废弃物气化过程中床层团聚的影响,随着方解石的添加,床料颗粒间的结合方式由黏性包覆层转变为通过灰分熔融物直接粘连,抑制了富钾包覆层的生成[图 15(b)]。该机理主要由于钙离子(Ca^{2+})与硅氧结构中带负电氧原子的结合亲和力强于钾离子(K^+),使得钙通过与钾形成竞争反应,优先生成高熔点硅酸钙,抑制低熔点钾硅酸盐的形成,从而使更多钾进入气相而非熔融相中,有效缓解了床层团聚。

4.3 磷基添加剂对钾的调控

磷基添加剂(如 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$)和磷酸(H_3PO_4)对钾元素表现出高亲和力,使其在特定条件下成为一种高效的钾捕获剂^[93]。此外,生物质中加入磷基添加剂还可大幅提高热转化过程中的碳保留率^[94]。Zhang等^[95]研究发现,磷酸二氢钙与磷酸二氢铵等添加剂先经过脱水反应形成不可燃磷酸盐,并且能够

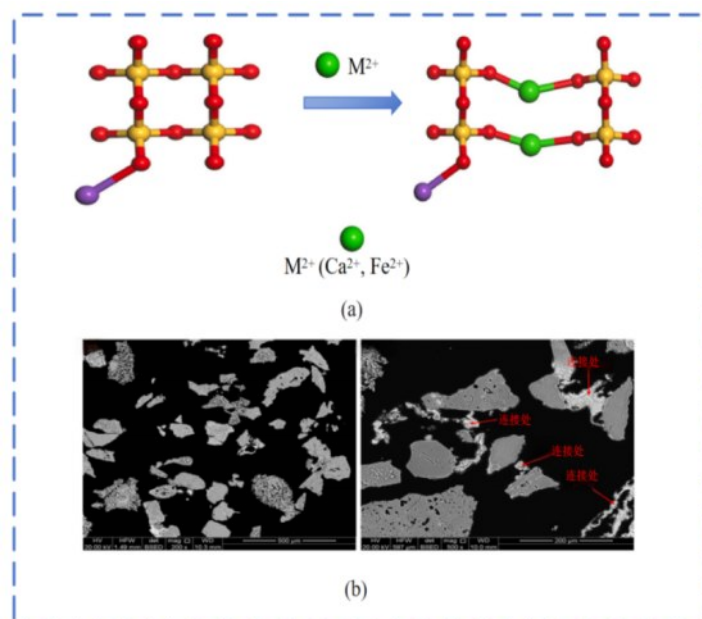


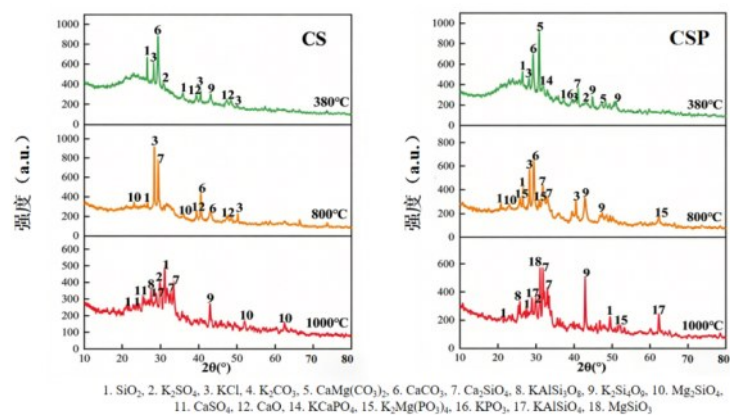
图15 (a) Ca^{2+} 对硅酸盐网络结构的影响机制^[91]; (b) 添加方解石在气化试验中的床层颗粒形貌^[92]

Fig.15 (a) Influence mechanism of Ca^{2+} on silicate network structure^[91]; (b) Bed particle morphology during gasification with calcite addition^[92]

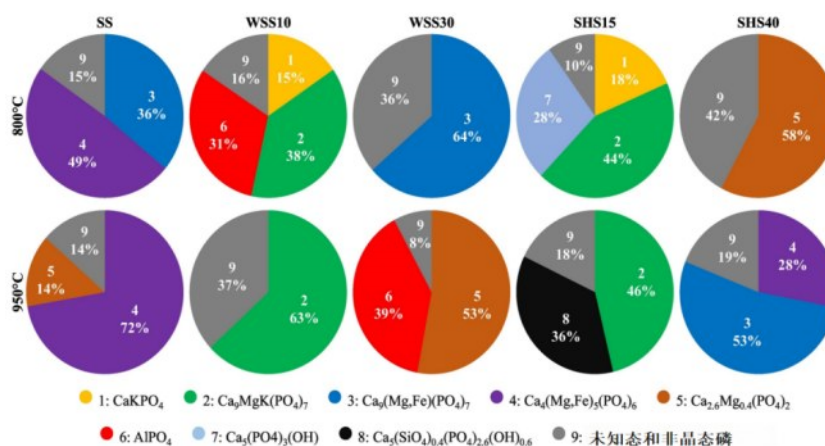
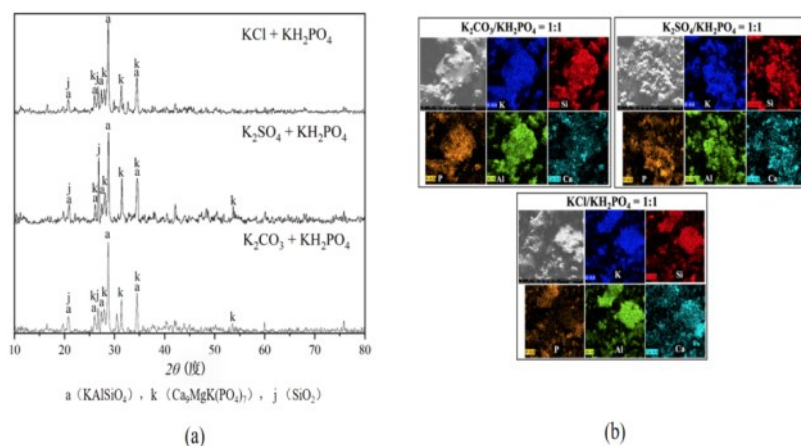
在凝聚相、气相中发挥作用,从而与气相中的钾组分发生反应,最终均生成偏磷酸钾(KPO_3)并减少钾的挥发。Yao等^[96]通过磷尾矿研究对玉米秸秆(CS)热转化过程中钾释放行为的影响。相较于纯玉米秸秆,在380~800℃温度范围内,添加磷尾矿的玉米秸秆(CSP)先后生成了 K_2CO_3 、 KCaPO_4 、 KPO_3 与 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{PO}_3)_4$ 等晶相,表明钾组分与磷尾矿发生反应生成钾-镁/钙磷酸盐并固定在底灰中。随着温度上升至1000℃,上述晶相完全分解消失,而磷尾矿在高温下分解释放的Ca、Mg与钾发生竞争反应导致钾的释放。因此,受磷酸盐的高温不稳定性的限制,磷尾矿在800℃以下能够实现对钾的有效固定[图16(a)]。Hanl等^[97]以小麦秸秆(WS)以及富钾葵花籽壳(SH)为研究对象,通过添加富磷污泥,在最佳掺量为WSS10与SHS15灰分中,残灰内46%~63%的钾以结晶态含钾磷酸盐形式存在[图16(b)]。然而,随着掺量的增加,混合灰分中存在的富钾硅酸盐矿物相,会与磷酸盐发生竞争反应,抑制钾离子向磷酸盐晶相的嵌入,削弱了对钾的固定。此外,含钾磷酸盐的生成主要取决于钾的有效供给量及其副反应程度的影响。通过提高工艺温度以强化熔体生成,可有效降低动力学限制,提高磷酸盐的改性潜力。

He等^[98]采用粉煤灰和物质磷研究生物质中无机钾盐的团聚行为。通过制备三种负载松木灰样

($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{KCl}/\text{KH}_2\text{PO}_4$),结合XRD谱图分析,气化灰的主要晶相为钾霞石(KAlSiO_4),其余为二氧化硅与唯一的含磷晶相 $\text{Ca}_9\text{MgK}(\text{PO}_4)_6$ [图17(a)],这表明磷酸二氢钾的加入未干涉钾铝硅酸盐的生成。从扫描电镜元素分布图显示,磷与钙元素的区域分布匹配度较低[图17(b)],表明大量磷并未赋存在上述晶相中,而是以非晶态的熔融钾磷酸盐形式存在。该非晶相能有效地捕获并固定钾,从而提高钾的固定率并减轻团聚问题。Hedayati等^[54]指出,磷系组分倾向于留存在凝聚相/灰分中。通过与K、Ca、Mg(以及适量Si)形成更加稳定的钾磷酸盐矿物相,来增强钾的固定。Pachchigar等^[99]开展热力学平衡计算,通过K-Mg/Ca-P体系中分析发现,在富磷和中镁含量的条件下,温度在1100℃附近,无低熔点磷酸盐生成,更多钾会赋存于高熔点的富钾镁磷酸盐熔体与 KMgPO_4 中。在富钙条件下,钾会优先与磷酸钙反应生成 $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ 等高熔点富钾钙磷酸盐。抑制低熔点钾磷酸盐的生成^[99-100]。此外,Huang等^[33]研究指出,若体系中钙含量极低,钾与磷难以反应生成高熔点的钾钙磷类矿物,反而易形成含磷低温共熔物。在气化炉运行过程中,可以调控体系至适宜的钙磷比区间(补充外源钙),可使得灰中低熔点钾磷酸盐向高熔点钾钙磷酸盐转变并减轻团聚与烧结问题^[101]。



(a)

图 16 (a) CS与掺混磷尾矿 CSP在不同温度下的 XRD 谱图^[96]; (b) 残灰中钾磷的估算分布图^[97]Fig.16 (a) XRD patterns of CS and phosphorus tailings-blended CSP at different temperatures^[96]; (b) Estimated distribution map of potassium and phosphorus in residual ash^[97]图 17 (a) 三种负载松木灰样的 XRD 谱图^[98]; (b) 三种负载松木灰样的扫描电镜-能谱面分布图像^[98]Fig.17 (a) XRD patterns of three supported pine ash samples^[98]; (b) SEM-EDS elemental mapping images of three supported pine ash samples^[98]

综上所述,硅铝基添加剂具有高比表面积与孔隙结构,能有效吸附并捕获气化过程中的钾,其富

含的 SiO_2 和 Al_2O_3 组分可提供充足的反应活性位点,能够提升 Al^{3+} 的含量,促进与钾反应生成稳定的高

熔点矿物相(石榴石、钾长石等)。钙离子对硅的亲
和度强于钾离子,钙基添加剂的加入使得 Ca^{2+} 与 K^{+}
发生竞争优先与硅反应生成高熔点硅酸盐,抑制低
熔点钾硅酸盐形成,并且 Ca^{2+} 的离子势大于 K^{+} ,对带
负电荷的 Cl^{-} 更为亲和,有效抑制了 K^{+} 以 KCl 形式挥
发。从而提高灰熔融温度、抑制结渣倾向。磷基添
加剂通过 PO_4^{3-} 与 K^{+} 的配位作用实现对钾的调控,其
配位能力强于 SiO_3^{2-} 和 Cl^{-} ,可促进 KCl 和 K_2SiO_3 向稳
定含钾磷酸盐转化,从而抑制低熔点钾硅酸盐矿物

的形成。并且当生物质中富含钙、镁时,磷基添加
剂会与 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 形成 $\text{K}-\text{Ca}/\text{Mg}$ 复合磷酸盐(如
 $\text{Ca}_9\text{MgK}(\text{PO}_4)_7$, KMgPO_4 等),其热稳定性优于单一磷
酸盐。然而,其实际效果会受到添加比例、温度及
气氛等因素影响,探寻最佳的添加范围和温度是关
键,过高或过低可能不利于灰熔融特性的改善。表
3 总结对比了不同类型添加剂的适配场景及复合添
加剂协同技术瓶颈

表3 不同类型添加剂特性对比总结

Table 3 Summary of comparison on characteristics of different types of additives

添加剂类别	硅铝基添加剂 ^[13,84-85]	钙基添加剂 ^[91-92]	磷基添加剂 ^[95,97-98]	复合添加剂 ^[100]
代表性原料	高岭土/粉煤灰($\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)	氧化钙/方解石(CaO , CaCO_3)	磷酸盐($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, H_3PO_4 , P_2O_5)	磷基-钙基
适配场景	高温 $\geq 800^\circ\text{C}$ 气流床/流化床 富钾富氯易引起结渣积灰的秸秆类生物质	$\approx 800^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ 流化床 高硅富钾易引发团聚结渣的生物质	$\approx 700^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ 流化床 富钾镁与高钙低硅易引起团聚和烧结的生物质	$\approx 800\sim 1200^\circ\text{C}$ 气流床/流化床 富钾生物质
主要固钾机理和灰熔融温度影响	提供充足活性位点,促进与钾反应生成高熔点的钾硅酸盐矿物质相,提高灰熔融温度	与钾发生竞争,与硅离子和氯离子亲和,抑制低熔点钾盐生成,提高灰熔融温度	强配位能力,促进低熔点钾盐转化为稳定的钾磷酸盐,提高灰熔融温度	磷基-钙基复合,形成 $\text{K}-\text{Ca}-\text{P}$ 体系并生成高熔点钾钙磷酸盐,提高灰熔融温度
技术瓶颈	需要适宜的温度区间和反应参数	受原料组成影响,竞争反应复杂	高温分解不稳定	配比窗口窄,多组分合适配比难以确定

5 结语与展望

生物质气化过程中,钾的释放行为受到反应参数(温度、气氛、含水率)的影响。钾的迁移(位置和形态的移动)和转化(化学形态的改变)是高度耦合的动态过程,其最终归宿(挥发、残留在灰中或沉积在设备上)不仅取决于温度、气氛,还与生物质灰分组成及添加剂种类与比例等多种因素的制约,并直接关系到气化运行稳定、转化效率、设备安全(如灰熔融结渣、腐蚀)和环境影响。添加剂调控钾迁移转化的核心机理是将易挥发、易引起熔融结渣的低熔点钾化合物转化为高熔点、难挥发的稳定矿物相。不同添加剂在作用机理、优缺点上各有侧重,难以同时兼顾结渣、团聚、腐蚀、气化效率等问题。

针对生物质中钾迁移转化引发的灰问题,未来还需要深化分析形成机理,从分子尺度深入揭示钾与矿物质、气相组分的微观反应路径、配位演变规律与相变机制。开发低成本、适配性强、高选择性新型复合添加剂对钾进行调控,解决高温下添加剂与钾反应动力学慢、固钾效率低的问题。利用硅铝基提供的晶格嵌入位点、钙基提供的竞争结合位点

以及磷基提供的强配位点,引入的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 PO_4^{3-} 等离子通过两两协同作用,共同促进高聚合度、高黏度熔渣网络的形成,相互协作、互补,在不同温度区分阶段捕获并固定钾,作用不同形态钾(KCl 、 K_2CO_3 、 K_2SiO_3 等)。使得低熔点钾矿物转化为高熔点稳定多元矿物,减少液相量生成并提高液相黏度,进而抑制床料烧结团聚与设备结渣腐蚀。目前,复合添加剂体系中,多组分配比难以把控,不同活性位点在温度演化过程中的主导作用及其对钾迁移路径的影响缺乏定量分析,需构建多组分配比与固钾效率之间的构效关系模型。

发展先进的原位表征方法和模拟技术,采用激光诱导击穿光谱(LIBS)与电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)在线动态检测钾的释放与迁移过程。但对于气态钾浓度动态捕获不够精准,难以区分气相与熔融态钾。可结合高温原位XRD、原位XAFS、Raman光谱和高温热台显微镜,分别从晶相转变、局域配位环境、有机结构演变和熔融行为等途径,对钾的多形态转化过程进行交叉验证。其中,高温原位XRD适用于实时追踪钾盐矿物相的生成与分解过程,揭示不同温度区间的相变过程。在

实际操作中,工业气化床的复杂工况环境难以完全复现,对气相钾难以直接观测原位。Raman光谱能够识别碳结构演变及钾与有机基团之间的相互作用。不适合检测钾盐矿物质,只能间接分析化学结构。高温热台显微镜能够在高温环境下实时观测颗粒表面结构及熔融态钾矿物质演变。但无法直接定量钾的化学形态与气相浓度,对反应参数的控制和精度要求较高。原位XAFS技术可实时检测钾的配位环境与局部结构动态变化,提供区分气相、熔融态与晶相态电子层面的依据。但需要同步辐射光源和专门的样品环境。可结合热力学平衡计算软件(FactSage)和Aspen Plus等模拟软件多尺度耦合联动,相互协作,基于Aspen Plus气化模型构建,做全流程物料与能量平衡模拟分析,将物料平衡数据导入FactSage,进行更加精细的矿物相图、吉布斯自由能(ΔG)与热力学计算。但模拟主要基于理想平衡状态计算分析,忽略实际气化过程中的复杂动力学、传质阻力和非平衡现象。通过原位技术实验获取时间分辨、实时观测相、与非平衡信息,对理想平衡模型进行参数反演、模型参数实时修正与路径修正,还可引入密度泛函理论(DFT)深化计算并与实验结合,从而构建宏观流程模拟—微观热力学计算—实验数据校正的多尺度耦合框架。可推动生物质清洁高效气化技术向多尺度、多技术方向的可持续发展。

参考文献

- [1] 王志伟,郭帅华,吴梦鸽,等. 生物质与塑料催化共热解技术研究进展[J]. 化工进展, 2023, **42**(5): 2655–2665.
Wang Z W, Guo S H, Wu M G, et al. Recent advances on catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, **42**(5): 2655–2665.
- [2] 陆昕晟,郭晓镭,王世丞,等. 秸秆类生物质的粉碎特性研究[J]. 化工学报, 2025, **76**(7): 3539–3551.
Lu X S, Guo X L, Wang S C, et al. Study on comminution characteristics of straw biomass[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(7): 3539–3551.
- [3] Perkins G, Batalha N, Kumar A, et al. Recent advances in liquefaction technologies for production of liquid hydrocarbon fuels from biomass and carbonaceous wastes[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, **115**: 109400.
- [4] Wang M, Xu D L, Bai Y H, et al. Dynamic investigation on potassium migration and transformation during biochar combustion and its correlation with combustion reactivity[J]. Fuel, 2023, **340**: 127540.
- [5] Thamarai P, Kamalesh R, Shaji A, et al. Advanced conversion technologies for resource recovery from waste biomass: Applications and emerging trends[J]. Chemosphere, 2025, **384**: 144515.
- [6] Ramos A, Rouboa A. Syngas production strategies from biomass gasification: Numerical studies for operational conditions and quality indexes[J]. Renewable Energy, 2020, **155**: 1211–1221.
- [7] 葛泽峰,吴雨青,曾名迅,等. 灰化学成分对生物质气化特性的影响规律[J]. 化工学报, 2023, **74**(5): 2136–2146.
Ge Z F, Wu Y Q, Zeng M X, et al. Effect of ash chemical components on biomass gasification properties[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(5): 2136–2146.
- [8] Lv Y, Niu Y Q, Liang Y, et al. Experiment and kinetics studies on ash fusion characteristics of biomass/coal mixtures during combustion[J]. Energy & Fuels, 2019, **33**(10): 10317–10323.
- [9] Schmid D, Lidman Olsson E, Vainio E, et al. Fate of phosphorus and potassium in gasification of wheat bran and sunflower seed shells[J]. Fuel, 2025, **384**: 133950.
- [10] Yao X W, Zhao Z C, Xu K L, et al. Determination of ash forming characteristics and fouling/slagging behaviours during gasification of Masson pine in a fixed-bed gasifier[J]. Renewable Energy, 2020, **160**: 1420–1430.
- [11] 姚锡文,许克强,刘清华,等. 生物质热转化过程中积灰沾污结渣特性及趋势预测研究进展[J]. 安全与环境学报, 2024, **24**(3): 882–890.
Yao X W, Xu K Q, Liu Q H, et al. Research progress on the fouling and slagging characteristics of biomass ash and its trend prediction[J]. Journal of Safety and Environment, 2024, **24**(3): 882–890.
- [12] Abioye K J, Harun N Y, Sufian S, et al. A review of biomass ash related problems: Mechanism, solution, and outlook[J]. Journal of the Energy Institute, 2024, **112**: 101490.
- [13] Yuan M R, Guo J, He C, et al. Structure-governed potassium retention mechanism in the slagging and non-slagging gasification condition of corn straw[J]. Renewable Energy, 2025, **239**: 122181.
- [14] 罗扬,彭杨皓,周钰博. 生物质气化技术研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2025, **54**(11): 59–69.
Luo Y, Peng Y H, Zhou Y B. Research progress on biomass gasification technology[J]. Industrial Minerals & Processing, 2025, **54**(11): 59–69.
- [15] Zhang W W, Wu Y Q, Huang S, et al. Comparative study on the effects of wood dust and rice husk on wheat straw gasification process: Ash fusion characteristics and gasification reactivity[J]. Fuel, 2022, **326**: 124942.
- [16] Li S Q, Song H, Hu J H, et al. CO₂ gasification of straw biomass and its correlation with the feedstock characteristics[J]. Fuel, 2021, **297**: 120780.
- [17] Wang Y F, Qin Y H, Vassilev S V, et al. Migration behavior of chlorine and sulfur during gasification and combustion of biomass and coal[J]. Biomass and Bioenergy, 2024, **182**: 107080.
- [18] Cao W H, Li J, Lin L T, et al. Release of potassium in association with structural evolution during biomass combustion[J]. Fuel, 2021, **287**: 119524.
- [19] Chen Q Y, Xin Y, Liu Z J. Long-term fertilization with potassium modifies soil biological quality in K-rich soils[J]. Agronomy, 2020, **10**(6): 771.
- [20] Vassilev S V, Vassileva C G, Velyanova G G, et al. Content, association, modes of occurrence, and significance of potassium in biomass and biomass ash[J]. Journal of the Energy Institute, 2026, **126**: 102497.

- [21] Ge Z F, Wu Y Q, Hou Z H, et al. Fusion property prediction and mineral reaction mechanism of coal/biomass ash blends upon in-situ tests in the gasification process[J]. *Fuel*, 2024, **376**: 132731.
- [22] Joshua Abioye K, Rajamanickam R, Ogunjinmi T, et al. Advancements in biomass waste conversion to sustainable biofuels via gasification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **505**: 159151.
- [23] Hameed Z, Khan Z, Amin N, et al. Experimental investigation of co-gasification of agricultural and municipal solid wastes for syngas generation[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2025, **123**: 102293.
- [24] Xia L M, Wang H, Lu G Q, et al. Research on emission factor and reduction potential of biomass gasification[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2025, **202**: 108194.
- [25] 李学琴, 王志伟, 刘鹏, 等. 生物质气化制氢技术的研究现状及展望[J]. *新能源进展*, 2025, **13**(4): 432-442.
- Li X Q, Wang Z W, Liu P, et al. Research status and prospect of hydrogen production technology by biomass gasification[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2025, **13**(4): 432-442.
- [26] Hwang I S, Sohn J, Do Lee U, et al. CFD-DEM simulation of air-blown gasification of biomass in a bubbling fluidized bed gasifier: Effects of equivalence ratio and fluidization number[J]. *Energy*, 2021, **219**: 119533.
- [27] Fan H D, Zhang H, Li G, et al. Modeling of industrial biomass fluidized bed gasification system and optimization of operating conditions[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2026, **204**: 108403.
- [28] Gao N, Zhu K, Fang S W, et al. A numerical simulation and experimental study of fluidization characteristics of a bubbling fluidized bed in biomass gasification[J]. *Energies*, 2024, **17**(10): 2302.
- [29] Fasih H F, Ghassemi H, MazraeShahi H K. Experimental investigation of heavy fuel oil gasification in an entrained flow gasifier[J]. *Fuel*, 2023, **351**: 128955.
- [30] Shahabuddin M, Bhattacharya S. Enhancement of performance and emission characteristics by co-gasification of biomass and coal using an entrained flow gasifier[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, **95**: 166-178.
- [31] Samani N, Khalil R, Seljeskog M, et al. Experimental and simulation studies of oxygen-blown, steam-injected, entrained flow gasification of lignin[J]. *Fuel*, 2024, **362**: 130713.
- [32] Ding A J, Zhou Q Q, Wei W, et al. Synergistic intensification of membrane reactor with biochar catalyst for efficient production of clean syngas from biomass gasification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **512**: 162452.
- [33] Huang K J, Wu J W, Yang X, et al. Potassium fixation and ash fusion behavior in biomass and sewage sludge co-gasification[J]. *Energy*, 2026, **347**: 140317.
- [34] 王洋, 董长青. 生物质燃烧和热解中钾的释放规律研究进展[J]. *化工进展*, 2020, **39**(4): 1292-1301.
- Wang Y, Dong C Q. Release of K during biomass combustion and pyrolysis: a review[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, **39**(4): 1292-1301.
- [35] 曹晋曾, 魏国强, 袁浩然, 等. 生物质热化学转化过程中碱金属分布及迁移特性[J]. *新能源进展*, 2023, **11**(3): 228-238.
- Cao J Z, Wei G Q, Yuan H R, et al. Distribution and migration of alkali metals during biomass thermochemical transformation[J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2023, **11**(3): 228-238.
- [36] Wang Z H, Liu S Y, Weng W B, et al. Alkali metal release in thermochemical conversion of biomass and coal: Optical measurements and modeling[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2024, **100**: 101131.
- [37] Deng L, Ye J M, Jin X, et al. Transformation and release of potassium during fixed-bed pyrolysis of biomass[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2018, **91**(4): 630-637.
- [38] Yang Y, Shao Y L, Ma S W, et al. Biomass ash chemistry in oxygen carrier aided combustion: Interaction between potassium and red mud[J]. *Fuel*, 2024, **357**: 129720.
- [39] Deng L, Huang X L, Tie Y, et al. Experimental study on transformation of alkali and alkaline earth metals during biomass gasification[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2022, **103**: 117-127.
- [40] Cai J J, Zeng R H, Zheng W H, et al. Synergistic effects of co-gasification of municipal solid waste and biomass in fixed-bed gasifier[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, **148**: 1-12.
- [41] Zhang Z, Liu J, Shen F H, et al. Temporal release behavior of potassium during pyrolysis and gasification of sawdust particles[J]. *Renewable Energy*, 2020, **156**: 98-106.
- [42] Zhao H B, Xu W T, Song Q, et al. Effect of steam and SiO₂ on the release and transformation of K₂CO₃ and KCl during biomass thermal conversion[J]. *Energy & Fuels*, 2018, **32**(9): 9633-9639.
- [43] Mousavi S M, Thorin E, Schmidt F M, et al. Numerical study and experimental verification of biomass conversion and potassium release in a 140 kW entrained flow gasifier[J]. *Energy & Fuels*, 2023, **37**(2): 1116-1130.
- [44] Guo Q Z, Qin Y H, Liu X F, et al. Research on kinetics and thermodynamics of K release in biomass thermal conversion under different atmospheres: Focus on effect of initial Cl/S/Si content and transformation pathway[J]. *Fuel*, 2025, **387**: 134355.
- [45] Tchoffor P A, Davidsson K O, Thunman H. Effects of steam on the release of potassium, chlorine, and sulfur during char conversion, investigated under dual-fluidized-bed gasification conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2014, **28**(11): 6953-6965.
- [46] Li J, Xin Y, Wang D L, et al. Hydrogen-rich gas production and potassium migration from potassium-rich banana peel during in-situ gasification[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **102**: 1340-1349.
- [47] Wei J T, Wang M, Xu D L, et al. Migration and transformation of alkali/alkaline earth metal species during biomass and coal co-gasification: a review[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, **235**: 107376.
- [48] Huang Y Q, Liu H C, Yuan H Y, et al. Release and transformation pathways of various K species during thermal conversion of agricultural straw. part 1: devolatilization stage[J]. *Energy & Fuels*, 2018, **32**(9): 9605-9613.
- [49] 开兴平, 朱景博, 杨天华, 等. 有氧烘焙对生物质气化及碱金属迁移转化特性的影响[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2024, **52**(1): 9-18.
- Kai X P, Zhu J B, Yang T H, et al. Effects of oxidative torrefaction on biomass gasification and alkali metal release and transformation characteristics[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2024, **52**(1): 9-18.
- [50] McCaffrey Z, Thy P, Long M, et al. Air and steam gasification of almond biomass[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2019, **7**: 84.

- [51] Xin Y, Wang D L. Hydrogen-rich gas production and potassium migration behavior during steam gasification of banana peel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2026, **206**: 153409.
- [52] Jiang Y D, Yang Y, Shao Y L, et al. Biomass ash chemistry in oxygen carrier aided combustion: effect of steam on potassium and red mud agglomeration behavior[J]. *Fuel*, 2025, **398**: 135541.
- [53] Alahakoon Y, Az Zahra A C, Panpian P, et al. Inherent potassium-induced synergy and transformation during steam co-gasification of Giant Miscanthus with Napier grass biochar[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **106**: 1417-1428.
- [54] Hedayati A, Sefidari H, Boman C, et al. Ash transformation during single-pellet gasification of agricultural biomass with focus on potassium and phosphorus[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, **217**: 106805.
- [55] Ge Z F, Cao X, Zha Z T, et al. The mineral transformation and molten behaviors of biomass waste ashes in gasification-melting process[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, **226**: 107095.
- [56] He C, Cao F, Wei Y X, et al. Morphological changes and ash fusibility of coal, rice straw and their mixture during CO₂ gasification[J]. *Fuel*, 2021, **292**: 120372.
- [57] Xiong Q G, Li J Z, Guo S, et al. Ash fusion characteristics during co-gasification of biomass and petroleum coke[J]. *Bioresource Technology*, 2018, **257**: 1-6.
- [58] Zhou H D, Xu K L, Yao X W, et al. Mineral transformations and molten mechanism during combustion of biomass ash[J]. *Renewable Energy*, 2023, **216**: 119113.
- [59] Ma X W, Li F H, Ma M J, et al. Investigation on blended ash fusibility characteristics of biomass and coal with high silica - alumina[J]. *Energy & Fuels*, 2017, **31**(8): 7941-7951.
- [60] Ji H S, Zhou Y, He Z X, et al. Bio-slag high-temperature corrosion on an alumina refractory under the reducing environment [J]. *Energy & Fuels*, 2021, **35**(5): 3867-3877.
- [61] Liu J J, Shen Z J, Liang Q F, et al. Shrinking-melting mechanism of biomass ashes induced by phase transformation of alkali metal minerals for entrained flow gasification[J]. *Renewable Energy*, 2026, **256**: 124418.
- [62] Cheng C, Wang J X, Wu H, et al. Investigation on fusibility of EFB hydrochar ash with high potassium content under gasification conditions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, **309**: 121431.
- [63] Koido K, Kubota A, Yamashita K, et al. Effect of bark blending with wood parts on ash fusion characteristics and inhibition of slag derived from K - Ca carbonate melts under gasification conditions [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2026, **204**: 108410.
- [64] Mansoor K, Suraj P, Arun P, et al. Unlocking the potential of corn husk through pyrolysis and gasification: Characterization, kinetics, and agglomeration analysis[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2025, **195**: 107701.
- [65] Alam T, Hoadley A, Dai B Q, et al. Impact of potassium on bio-ash slagging and resultant slag flowing characteristics under mild reducing environment[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, **243**: 107672.
- [66] Yao X W, Hu Y L, Ge J, et al. A comprehensive study on influence of operating parameters on agglomeration of ashes during biomass gasification in a laboratory-scale gasification system[J]. *Fuel*, 2020, **276**: 118083.
- [67] Li F H, Zhao C Y, Li J G, et al. Investigation on ash fusion behavior modification of wheat straw by sludge addition[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, **98**: 1-10.
- [68] Zhao W, Li F H, Ma M J, et al. Investigation on variation mechanisms of ash fusion and viscosity of high calcium-iron coal by coal blending[J]. *Fuel*, 2023, **334**: 126663.
- [69] Yao X W, Zhao Z C, Li J S, et al. Experimental investigation of physicochemical and slagging characteristics of inorganic constituents in ash residues from gasification of different herbaceous biomass[J]. *Energy*, 2020, **198**: 117367.
- [70] Du C H, Zhang Y W, Li J Z, et al. Investigation of effect of different pretreatment methods on the mineral transformation and ash behavior of biomass in co-utilization with coal[J]. *Fuel*, 2025, **392**: 134879.
- [71] Zhou H D, Xu K L, Yao X W, et al. Syngas composition and ash characteristics of corn straw under a CO₂ atmosphere[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2022, **166**: 106630.
- [72] Yao X W, Zhao Z C, Chen S K, et al. Migration and transformation behaviours of ash residues from a typical fixed-bed gasification station for biomass syngas production in China[J]. *Energy*, 2020, **201**: 117646.
- [73] Liu B, Tian J X, Wang P X, et al. Mechanistic insights into alkali metal migration and slagging behavior in K-type biomass ash during thermal conversion[J]. *Energy*, 2025, **329**: 136800.
- [74] Jiang J H, Tie Y, Deng L, et al. Influence of water-washing pretreatment on ash fusibility of biomass[J]. *Renewable Energy*, 2022, **200**: 125-135.
- [75] Mu L, Li T, Wang Z, et al. Influence of water/acid washing pretreatment of aquatic biomass on ash transformation and slagging behavior during co-firing with bituminous coal[J]. *Energy*, 2021, **234**: 121286.
- [76] Wang D, Wang Y, Xiao W N, et al. Study on water wash pretreatment and Al-Si additives to relieve the sintering behavior of fungus bran combustion ash[J]. *Molecules*, 2024, **29**(19): 4675.
- [77] 吴士博. 水淋洗和添加剂预处理对小麦秸秆灰熔温度影响研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2019.
- Wu S B. The research of water leaching and additives pre-treatment effects on wheat straw ash melting temperature characteristics[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2019.
- [78] Hou Z H, Ge Z F, Sun L J, et al. Study on the comprehensive influence of Si-Al-based additives on hydrogen production and K deposition during biomass gasification[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2025, **118**: 101915.
- [79] Clery D S, Mason P E, Rayner C M, et al. The effects of an additive on the release of potassium in biomass combustion[J]. *Fuel*, 2018, **214**: 647-655.
- [80] Chen L, Li P, Song T. Biomass ash chemistry in chemical looping combustion: Interaction mechanism of potassium-ash and iron-based oxygen carriers[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2024, **183**: 107154.
- [81] Li F H, Wang X C, Zhao C Y, et al. Influence of additives on potassium retention behaviors during straw combustion: a mechanism study[J]. *Bioresource Technology*, 2020, **299**: 122515.
- [82] Li F H, Fan H L, Guo M X, et al. Influencing mechanism of additives on ash fusion behaviors of straw[J]. *Energy & Fuels*, 2018, **32**(3): 3272-3280.
- [83] Zhang H, Li J G, Yang X, et al. Influence of coal ash on potassium retention and ash melting characteristics during gasification of corn stalk coke[J]. *Bioresource Technology*, 2018, **270**: 416-421.

- [84] Zhang H, Hao Z H, Li J G, et al. Effect of coal ash additive on potassium fixation and melting behaviors of the mixture under simulated biomass gasification condition[J]. *Renewable Energy*, 2021, **168**: 806–814.
- [85] Fan H L, Li F H, Guo Q Q, et al. Effect of high silicon–aluminum coal ashes on sintering and fusion characteristics of a potassium–rich biomass ash[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, **93**(5): 1781–1789.
- [86] Li F H, Yu B, Li J G, et al. Exploration of potassium migration behavior in straw ashes under reducing atmosphere and its modification by additives[J]. *Renewable Energy*, 2020, **145**: 2286–2295.
- [87] 贺冲, 白进, 郭晶, 等. 气化条件下高岭土固定生物质中碱金属机理的热力学研究[J]. *洁净煤技术*, 2022, **28**(11): 105–113.
He C, Bai J, Guo J, et al. Thermodynamic study on the retention mechanism of alkali elements in biomass by Kaolin addition under gasification condition[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, **28**(11): 105–113.
- [88] Fang Y F, Xu Y F, Chen G, et al. Preparation of phosphorus containing products by co-incineration of sludge ash and calcium-based additives: Focusing one-step and multi-step method[J]. *Waste Management*, 2024, **180**: 67–75.
- [89] Qi J H, Han K H, Wang Q, et al. Carbonization of biomass: Effect of additives on alkali metals residue, SO_2 and NO emission of chars during combustion[J]. *Energy*, 2017, **130**: 560–569.
- [90] Ding L, Li Z Y, Li X H, et al. Enhancement of the co-gasification reactivity of biomass and coal with the introduction of calcium-based additives[J]. *Energy*, 2025, **318**: 134922.
- [91] Li J Z, Guo Q H, Liu X, et al. Investigation and regulation of flow properties of rice straw ash for the slagging gasifier[J]. *Renewable Energy*, 2025, **254**: 123787.
- [92] Li G L, Nathan G J, Kuba M, et al. Calcite or kaolinite addition for mitigating bed agglomeration during combustion and steam gasification of potassium–rich agricultural residues with olivine as the bed material[J]. *Energy & Fuels*, 2022, **36**(23): 14267–14280.
- [93] Zhu Y J, Liu Y, Wang L, et al. Effect of phosphorus-based additives on the sintering characteristics of cornstalk ash[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, **97**: 37–47.
- [94] Li Y, Tan Z W, Zhu Y J, et al. Effects of P-based additives on agricultural biomass torrefaction and particulate matter emissions from fuel combustion[J]. *Renewable Energy*, 2022, **190**: 66–77.
- [95] Zhang W K, Lidman Olsson E O, Enemark–Rasmussen K, et al. An experimental study of the transformation of phosphorus additives during biomass pyrolysis[J]. *Fuel*, 2025, **398**: 135554.
- [96] Yao P, Yan T G, Dai X, et al. A comparison study of the inhabitation effect of phosphate tailing and Kaolin on the release of K in biomass straw[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2025, **15**(6): 9377–9388.
- [97] Hannl T K, Haggström G, Hedayati A, et al. Ash transformation during single-pellet gasification of sewage sludge and mixtures with agricultural residues with a focus on phosphorus[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, **227**: 107102.
- [98] He Z M, Ding L L, Cao J P, et al. Investigation on effect of phosphorus and calcium on ash transformation and agglomeration behavior of inorganic potassium salts in biomass using coal fly ash as additive during gasification[J]. *Energy & Fuels*, 2024, **38**(19): 18643–18651.
- [99] Pachchigar S, Hannl T K. Thermodynamic equilibrium study of ash transformation during entrained flow conversion of agricultural biomass focusing on the potential extraction of valuable Si and K – P compounds via condensation from the gas phase[J]. *ACS Omega*, 2025, **10**(17): 17929–17939.
- [100] He Z M, Ding L L, Cao J P, et al. Influence of occurrence mode of potassium and a calcium-based additive on ash transformation and agglomeration behavior for coal and phosphorus–rich biomass co-gasification[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2026, **126**: 102521.
- [101] Zhang Z L, Zhang J C, Li F H, et al. A critical review on potassium release, transformation, and fixation during biomass combustion[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2026, **125**: 102468.