生物质燃烧过程中 K 元素的迁移特性

龙纪森,叶家铭,宋 鑫,邓 磊,车得福 (西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室,西安 710049)

摘 要:在生物质热转化过程中,一部分 K 元素会进入到气相,造成锅炉高温对流受热面上的积灰结渣和高温腐蚀问题,严重威胁锅炉的安全运行.以自行设计的固定床实验系统研究了典型生物质燃料燃烧过程中 K 元素的迁移特性,考察了温度、时间和掺混燃烧的影响.结果表明,随着温度的升高,燃料中水溶性 K 会减少,难溶性 K 和气相析出 K 会增加.当温度为 700~900 ℃时,随着反应时间的增加,小麦秸秆中 K 元素的析出率逐渐升高,且有一部分醋酸铵溶 K 和盐酸溶 K 转化为难溶 K,另一部分水溶性 K 转化为气相 K 析出.掺混了稻壳后玉米秸秆的灰产率会增大,且在燃烧温度较高时掺混高硅燃料对玉米秸秆中 K 元素的释放会产生一定影响.

Transformation Characteristics of Potassium During Biomass Combustion

Long Jimiao, Ye Jiaming, Song Xin, Deng Lei, Che Defu

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: During the thermal conversion process of biomass, a portion of potassium can be released into gas phase, causing serious problems such as fouling, slagging and high-temperature corrosion on convective heating surfaces. These problems are harmful to the safety of biomass boilers. In this paper, the potassium transformation during the combustion of biomass is studied in a fixed-bed experimental system. The effects of combustion temperature, reaction time and cofiring are discussed. The results indicate that as the temperature increases, the water-soluble K in the biomass decreases, whereas the insoluble and gas phase K increase. Within the temperature range of 700–900 °C, a longer reaction time facilitates the potassium release of corn stalk. Besides, part of the ammonium acetate dissolved K and hydrochloric acid dissolved K transform into insoluble K, and part of the water-soluble K transforms into gas phase K. And under high combustion temperature, the mixed husk will increase the ash yield and significantly reduce the gas phase precipitation of K in corn stalk.

Keywords: potassium; biomass; transformation characteristics; combustion

面对全球日益严峻的化石能源紧缺和环境污染问题,生物质燃料以其清洁、碳中性、可再生等优势,受到人们的广泛关注^[1-3].我国拥有丰富的生物质资源,

例如小麦秸秆和玉米秸秆,利用前景相当可观^[47]. 然 而,生物质锅炉也面临着积灰结渣及高温腐蚀等严重 的问题^[8-11]. 针对这些问题,国内外诸多学者开展了

收稿日期: 2018-03-12. **基金项目**: 国家自然科学基金资助项目(51406147). 作者简介: 龙纪淼(1994—),男,硕士研究生, longmiao1008@stu.xjtu.edu.cn. 通讯作者: 邓 磊,男,博士,副教授, leideng@mail.xjtu.edu.cn. 大量的研究^[9-19],有结果表明,在生物质热转化过程 中,一部分 K 元素会进入到气相,造成积灰结渣,且 热转化温度对于生物质中碱金属的释放和转化有决 定性作用. Liao 等^[20]的研究表明,高岭土和具有相似 反应机制的复合添加剂能显著抑制 K 元素的析出, 所以对添加剂的研究也至关重要. 了解生物质热转 换过程中的迁移规律有利于认识积灰过程,评估燃料 并改进燃烧方式等.本文在自行设计的固定床实验 系统上对生物质燃料燃烧过程中 K 元素的迁移特性 进行了研究,主要考察燃料种类、反应温度、时间和 添加剂的影响.

1 实验材料和方法

1.1 样品选取

本文选取了小麦秸秆、玉米秸秆和稻壳这 3 种常 见易得的生物质作为研究对象.实验前将生物质原 料破碎,筛选出其中 150~250 µm 的部分,在 105 ℃ 的烘箱中干燥 24 h,取出后放入干燥皿备用.选用的 生物质燃料工业分析和元素分析如表 1 所示.生物 质样品的灰成分分析如表 2 所示.

表 1 生物质样品的工业分析和元素分析 Tab.1 Proximate and ultimate analysis of biomass samples

样品	工业分析/%		元素分析/%						
	A	V	WC	$w_{ m H}$	Wo	WN	WS	WCI	
小麦秸秆	6.80	75.29	44.11	4.97	43.67	0.20	0.25	0.183	
稻壳	14.23	69.67	42.17	1.86	41.30	0.37	0.06	0.076	
玉米秸秆	7.09	74.89	46.18	4.89	40.50	1.09	0.25	0.055	

表 2 生物质样品的灰成分分析和主要成灰元素物质的量之比 Tab.2 Ash composition and molar ratio of ash-forming elements

样品			灰成分分析/%	物质的量之比/%				
	Si	Al	Ca	Mg	K	K/Si	(Ca + Mg)/Si	Cl/K
小麦秸秆	1.22	0.05	0.39	0.11	1.05	0.62	0.33	0.19
稻壳	5.99	_	0.09	—	0.20	0.02	0.01	0.42
玉米秸秆	1.19	0.11	0.35	0.19	1.22	0.74	0.39	0.05

1.2 实验工况选取

燃烧实验在 400~1000 ℃之间进行,每间隔 100 ℃设置一个工况点,燃烧时间固定为 30 min.研 究燃烧时间影响时,燃烧时间选取为 t_{dev} 、30 min、40 min、180 min,其中 t_{dev} 是指挥发分燃尽时间,以尾 气中 CO₂浓度从骤升骤降到接近平缓的节点作为分 界.在这段时间内,样品已经经历了挥发分析出和燃烧的阶段.在研究混燃的影响实验中,稻壳的掺混的 质量分数分别为 0、10%、30%、50%、70%、90% 和 100%.

1.3 实验系统与方法

本文所用的固定床实验系统如图 1 所示,由供气 系统、反应系统和冷却系统组成.反应系统由一根内 径为 39 mm 的石英管反应器以及能配合使用的石英 杯托和石英小杯组成.石英管反应器置于管式电阻 炉中,两端均用硅胶塞密封.石英杯托外径略小于反 应器内径,能上下移动.内径为 25 mm 的石英小杯底 板带有若干小孔,上盖有石英滤膜.石英小杯外壁和 杯托内壁采用对磨处理.实验过程中,反应气通过石 英管上端的入口进入,经石英小杯穿过燃料层,并通

— 472 —

过小杯底部的小孔流入到石英杯托中,最后经石英杯 托排出反应器,以此模拟层燃炉的燃烧条件.

实验开始之前,称量好具体工况的实验样品.随 后打开管式炉,待炉内温度上升到预设值,为防止反 应原料提前热解,此时并未将石英小杯放入到反应器 内. 随后开启供气系统, 调节 O₂(气路①)和 N₂(气路 ②)的流量分别维持在 105 mL/min 和 395 mL/min, 模拟空气气氛,此时将石英小杯推入到反应区进行反 应. 此时气路③关闭,待燃烧结束后开启,用于吹扫 炉膛和冷却样品.待样品在管式炉中燃烧一段时间 (t_{dev}、30 min、40 min、180 min)后,关闭气路①和气路 ②,将石英小杯放置到空冷区,由气路③(流量为 395 mL/min)的 N₂ 吹扫小杯及灰样 5 min, 然后将石 英小杯放置到水冷区,由水冷套中的循环水再对小杯 及灰样冷却 5 min. 冷却完成后,取出石英小杯,放入 干燥皿内自然冷却到室温,然后称量并记录小杯及燃 烧灰样的总质量.实验完成后,将灰样干燥、贴签保 存得到实验灰样品. 生物质中 K 元素有多种赋存形 态,为探明热解和燃烧过程中 K 元素的转化规律,本 文选用了化学分馏法分析生物质原样和灰样中碱金

属的赋存形态.对灰样进行微波消解后做 ICP-OES 分析,得到其中 K 元素的含量.其中化学分馏法的步 骤参考 Baxter 等^[21]的研究.生物质原样和灰样依次 浸入去离子水、1 mol/L 醋酸铵和 1 mol/L 盐酸,通过 定量滤纸进行分级萃取.每级萃取都在 60 ℃的水浴 锅内进行 24 h,保持每 1 g 样品配 50 mL 溶液的固液 比.将萃取液全部收集后,定容至 50 mL. 然后,将剩 下的难溶性残渣微波消解.最后通过 ICP-OES 测量 获得水溶性 K、醋酸铵溶 K(可离子交换 K)、盐酸溶 K 和难溶性 K 的质量分数.



Fig.1 Schematic diagram of the experimental system

2 实验结果与讨论

2.1 反应温度对 K 元素迁移特性的影响

燃烧温度对生物质灰产率的影响如图 2 所示.从图中可以看到,随着燃烧温度的升高,玉米秸秆和小麦秸秆的灰产率总体上是下降的.这是因为 生物质在管式炉中是快速升温燃烧的方式,所以温升 速率较大,产生了较大的热流密度^[22].从而灰分内部 的温度过高,使得一部分无机物继续挥发出来进入气 相,造成留下的灰样质量变少,灰产率因此降低.图 中的灰产率与之前工业分析的灰含量有差异,这可能 是测试灰产率时使用的是马弗炉,而在实验中使用的 一维炉有持续的气流通过,传质加强,导致实验所得 的灰分偏少.并且小麦秸秆中的水溶性 K 含量较高, 且 Cl 的相对含量要高于玉米秸秆,在燃烧过程中气 相析出的 KCl 偏高.此外,玉米秸秆中 Si、Ca 和 Mg 的相对含量较高,有利于玉米秸秆灰分的固留,所以 玉米秸秆的灰产率差异要低于小麦秸秆.

燃烧温度对生物质 K 元素析出率的影响如图 3 所示. 两种生物质燃料 K 元素的析出率都是随着燃烧温度的升高而增大,且温度越高,增长速度越快,即高温区温度影响作用更大. 这与 Knudsen 等^[13]研

究得到的温度在 700 ℃以上时 K 元素大量析出且随 着温度的升高析出率继续增大的结论相吻合.

不同燃烧温度下, K 元素迁移特性规律如图 4 所示. 随着温度的升高, 两种生物质燃料中气相析出 K



图 2 灰产率与温度的关系曲线





图 3 温度对 K 元素析出率的影响

Fig.3 Influence of reaction temperature on K release



图 4 温度对 K 元素迁移特性的影响



的总量逐渐增多,同时水溶性 K 的总量逐渐减少. 说 明随着温度的升高,水溶性K 会减少,气相析出 K 增 多,且在高温区难溶性 K 会有较大增长. 可能的原因 是 800 ℃时生成了难溶性的硅酸钾或硅铝酸钾. 且 玉米秸秆中的盐酸溶性 K 在高温区有一个很明显的 增加,可能是氧化性气氛提供了更高的能量,开放了 更多配位键,形成了溶于盐酸的配位 K. 同时,对比 两种生物质燃料,K 元素的赋存状态变化趋势基本相 同但变化幅度有差异. 结合 Keown 等^[23]的研究可 知,生物质燃料的元素组成和含量都会对生物质热转 化过程中碱金属的释放产生影响.

2.2 时间对 K 元素迁移特性的影响

K 元素析出率随时间的变化规律如图 5 所 示. 玉米秸秆在 800 ℃和 900 ℃下各时间节点对应 的 K 元素析出率随着温度涨幅递减. 且反应时间越 长,不同温度间的析出率之差越小. 说明燃烧初期温 度对 K 元素析出的影响更为明显,随着时间增加,温 度的影响会逐渐变小. 由此推测:反应时间对玉米秸 秆燃烧过程中 K 元素析出率的影响比温度更为关 键. 但小麦秸秆不同,温度从 800 ℃升高到 900 ℃ 时,同一时间节点的 K 析出率相差较大,且时间越长 差值越大. 说明燃烧温度的影响随着时间的增加而 加大.

K 元素迁移特性随时间的变化规律如图 6 所示. 对玉米秸秆而言, 在同一温度下, 随着时间的推移, 气相 K 的占比增大的同时水溶性 K 的占比减小. 并且在 700 ℃温度下, 玉米秸秆和小麦秸秆的难溶性 K、醋酸铵溶 K 与盐酸溶 K 之和均基本保持不变. 说明此温度下, 这 3 种赋存形态的 K 之间会互相转化, 且 K 的气态释放则均源自水溶性 K. 对小麦秸秆, 随着时间的推移, 800 ℃和 900 ℃下的醋酸铵溶 K 和盐酸溶 K 减少, 难溶 K 增多. 说明在这个时间段中, 小麦秸秆中有一部分醋酸铵溶 K 和盐酸溶 K 转化为难溶 K. 另外, 有一部分水溶性 K 转化为气相 K 析出.



— 474 —



Fig.6 Influence of reaction time on K transformation

2.3 玉米秸秆和稻壳混合燃烧对 K 元素析出特性的 影响

由矫振伟等^[24]的实验可以看出,掺混 25%的稻 壳后玉米秸秆挥发分的析出温度更高,挥发分燃烧时 间变长,燃烧速率变慢,燃尽率变低,从而使得灰产 率变高.且高硅燃料更易生成硅酸盐等物质,将 K 固 留在灰中.由表 1 可以看到,稻壳中硅含量相对较 高.所以,本实验选择稻壳为添加剂,来研究混合燃 烧对生物质燃烧过程中 K 元素迁移的影响.

玉米秸秆和稻壳混合燃烧对 K 元素释放的影响 如图 7 所示. 燃烧温度为 700 ℃和 800 ℃时,混合样 品中 K 元素的析出量随稻壳的掺混比例增大而下 降,但是图中释放量与掺混比例均表现为线性关系, 且混合后的结果均落在单独燃烧玉米秸秆和稻壳时 的结果连线的附近. 说明掺混稻壳后玉米秸秆中 K 元素的释放量满足秸秆和稻壳单独燃烧时 K 元素释 放量的加权平均数. 因此可认为在这个温度范围下, 玉米秸秆与稻壳在燃烧过程中基本没有相互影 响. 当温度为 900 ℃和 1 000 ℃时,混合样中 K 元素 的析出量依然随稻壳的掺混工况点. 说明玉米秸秆 K 的析出量在掺混稻壳之后受到了影响. 并且随着温 度的升高,偏离点个数增加,偏离程度也增大. 说明 温度越高,掺混产生的影响作用越大. 所以在 900 ℃ 和 1000 ℃下,掺混稻壳的确会对玉米秸秆燃烧过程 中K元素的析出产生一定的影响.



图 7 玉米秸秆和稻壳混合燃烧对钾元素释放的影响 Fig.7 Effects of co-combustion of corn stalk and rice hull on potassium release

因此可以看出:在燃烧温度较低时掺混高硅燃料 对玉米秸秆中 K 元素的释放基本上没有影响;而在 燃烧温度较高时,掺混高硅燃料能够影响玉米秸秆中 K 元素的释放量,且温度越高,掺混产生的影响效果 越显著.

3 结 论

(1)随着反应温度的增加,灰产率呈现出下降趋势,而 K 元素的析出率呈增长趋势. K 元素的赋存形态也会随着温度的升高发生变化,逐渐由水溶性 K 转化为气相 K 析出,且在高温区,难溶性 K 的含量也会增加.

(2)反应时间对玉米秸秆燃烧过程中 K 元素析 出率的影响比温度更为关键. 但小麦秸秆不同,温度 从 800 ℃升高到 900 ℃时燃烧温度的影响随着时间 的增加而变大.

(3) K 元素迁移特性与生物质燃料种类有 关.此外,在燃烧温度较低时掺混高硅燃料对玉米秸 秆中 K 元素的释放基本上没有影响;在燃烧温度较 高时掺混高硅燃料对玉米秸秆中 K 元素的释放会产 生一定影响,且影响作用大小与反应温度有关.

参考文献:

[1] 马隆龙. 生物质能利用技术的研究及发展[J]. 化学工业, 2007, 25(8): 9-14.

Ma Longlong. Process technology of bio-energy utiliza-

tion and its development[J]. *Chemical Industry*, 2007, 25(8): 9-14 (in Chinese).

[2] 蒋剑春. 生物质能源应用研究现状与发展前景[J]. 林 产化学与工业, 2002, 22(2): 75-80.

Jiang Jianchun. Prospect on research and development of biomass energy utilization [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2002, 22(2): 75-80 (in Chinese).

- Saidur R, Abdelaziz E A, Demirbas A, et al. A review on biomass as a fuel for boilers [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(5): 2262-2289.
- [4] 陈汉平,李 斌,杨海平,等. 生物质燃烧技术现状 与展望[J]. 工业锅炉, 2009(5): 1-7.
 Chen Hanping, Li Bin, Yang Haiping, et al. Status and prospect of biomass combustion technology[J]. *Industrial Boilers*, 2009(5): 1-7(in Chinese).
- [5] 马文超,陈冠益,颜蓓蓓,等. 生物质燃烧技术综述
 [J]. 生物质化学工程, 2007, 41(1): 43-48.
 Ma Wenchao, Chen Guanyi, Yan Beibei, et al. Review on biomass combustion technologies[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2007, 41(1): 43-48(in Chinese).
- [6] 侯宝鑫,张守玉,茆 青,等. 生物质炭化成型燃料
 直燃特性分析[J]. 燃烧科学与技术, 2016, 22(2):
 173-178.

Hou Baoxin, Zhang Shouyu, Mao Qing, et al. Direct combustion characteristics of biomass carbonized forming fue[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2016, 22(2): 173-178 (in Chinese).

[7] 曾骥敏,肖 睿,衡丽君,等. 生物质化学链气化制备高 H₂/CO 物质的量比的合成气[J]. 燃烧科学与技术, 2016, 22(3): 229-235.
 Zeng Jimin, Xiao Rui, Heng Lijun, et al. Chemical

looping gasification of biomass for high H₂/CO-ratio syngas[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2016, 22(3): 229-235 (in Chinese).

- Baxter L L, Miles T R, Miles T R Jr, et al. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: Field and laboratory experiences [J]. *Fuel Processing Technology*, 1998, 54(1/2/3): 47-78.
- [9] Michelsen H P, Frandsen F J, Dam-Johansen K, et al. Deposition and high temperature corrosion in a 10 MW straw fired boiler[J]. *Fuel Processing Technology*, 1998, 54(1/2/3): 95-108.
- [10] Jensen P A, Stenholm M, Hald P. Deposition investigation in straw-fired boilers [J]. *Energy & Fuels*, 1997, 11(5): 1048-1055.
- [11] Nielsen H P, Baxter L L, Sclippab G, et al. Deposi-

tion of potassium salts on heat transfer surfaces in strawfired boilers : A pilot-scale study[J]. *Fuel*, 2000, 79(2): 131-139.

- [12] van Lith S C, Frandsen F J, Montgomery M, et al. Lab-scale investigation of deposit-induced chlorine corrosion of superheater materials under simulated biomassfiring conditions. Part 1: exposure at 560 °C [J]. *Energy* & Fuels, 2009, 23(7): 3457-3468.
- [13] Knudsen J N, Jensen P A, Dam-Johansen K. Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass[J]. *Energy & Fu*els, 2004, 18(5): 1385-1399.
- [14] Jensen P A, Frandsen F J, Dam-Johansen K, et al. Experimental investigation of the transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during straw pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(6): 1280-1285.
- [15] Johansen J M, Jakobsen J G, Frandsen F J, et al. Release of K, Cl, and S during pyrolysis and combustion of high-chlorine biomass[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(11): 4961-4971.
- [16] Zhao H, Song Q, Wu X, et al. Study on the transformation of inherent potassium during the fast-pyrolysis process of rice straw[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(10): 6404-6411.
- [17] 樊 双,盛昌栋.纤维素焦低温氧化过程中表面官能团的演变及 K 的影响[J]. 燃烧科学与技术,2017,23(2):166-172.

Fan Shuang, Sheng Changdong. Evolution of surface functional groups during low temperature oxidation of cellulose chars and impact of K[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2017, 23(2): 166-172 (in Chinese).

[18] 田 红, 吴 艳, 尹艳山, 等. 纤维素类草本能源植

物燃烧动力学研究[J]. 燃烧科学与技术, 2016, 22(4): 335-341.

Tian Hong, Wu Yan, Yin Yanshan, et al. Combustion kinetics of cellulosic energy-herbs[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2016, 22(4): 335-341 (in Chinese).

- [19] Patel B, Gami B, Patel P. The leaching of soluble chloride from terrestrial and water-based biomass [J]. *Energy Sources*, 2012, 34(24): 2280-2286.
- [20] Liao Y, Wu S, Chen T, et al. The alkali metal characteristic during biomass combustion with additives[J]. *Energy Procedia*, 2015, 75: 124-129.
- [21] Baxter L L, Miles T R, Miles T R Jr, et al. Alkali Deposits Found in Biomass Boilers: The Behavior of Inorganic Material in Biomass-Fired Power Boilers: Field and Laboratory Experiences [R]. USA: Sandia National Laboratories, 1996.
- [22]方向.典型生物质燃烧特性研究[D].北京:北京交通大学机械与电子控制工程学院,2011.
 Fang Xiang. Study on the Combustion Characteristic of Typical Biomass Samples[D]. Beijing: School of Mechanical, Electronical and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, 2011 (in Chinese).
- [23] Keown D M, Favas G, Hayashi J, et al. Volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass: Differences between sugar cane bagasse and cane trash[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96 (14): 1570-1577.
- [24] 矫振伟,赵武子,王瀚平,等. 混合生物质颗粒燃料的燃烧特性[J].可再生能源,2012(6):77-81.
 Jiao Zhenwei, Zhao Wuzi, Wang Hanping, et al. Combustion characteristics of composite biomass pellets[J]. *Renewable Energy*, 2012(6):77-81(in Chinese).

万方数据