

硅和硅铝化合物对生物质结渣影响的机理研究

杜文智¹, 牛艳青², 谭厚章², 朱轶铭²

(1.中国电力工程顾问集团 华北电力设计院有限公司, 北京 100120; 2.西安交通大学 热流科学与工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 生物质由于含有较多碱金属, 燃烧会导致设备结渣。文章研究了硅和硅铝化合物对生物质结渣影响的机理, 结果表明, 硅和硅铝化合物会使生物质燃烧时可溶性 K 倾向于转变为不可溶性的硅酸盐和硅铝酸盐, 而该过程反应与纯生物质燃烧过程反应相同。在流化床炉温(815 ℃)附近时, 硅化合物容易使灰中生成低熔点的 K 的硅酸盐, 低温熔融结渣可能性增大, 选择其作为结渣抑制剂需要慎重。在层燃炉炉温(1 000 ℃)附近时, 硅铝化合物既可减轻碱金属结渣又使灰不易结渣聚团, 是层燃炉优良的结渣抑制剂。

关键词: 生物质; 结渣; 钾; 硅化合物; 硅铝化合物

中图分类号: TK6; S216 文献标志码: A 文章编号: 1671-5292(2015)10-1559-06

DOI:10.13941/j.cnki.21-1469/tk.2015.10.021

0 引言

生物质在流化床和层燃炉^[1-4]中燃烧时, 因含有高浓度的碱金属(主要是 K 元素)会导致燃烧设备出现结渣、聚团、沾污等问题。这些问题不仅会降低换热效率, 更会破坏过热器, 致使锅炉频繁停炉^[2, 5-7], 生物质燃烧发电技术的发展受到限制。

生物质中碱金属主要存在于可溶于水的氯化物、硫酸盐和碳酸盐, 不可溶于水的硅酸盐和硅铝酸盐^[8]中。可溶性碱金属(如 KCl 和 K₂SO₄)主要通过挥发来影响碱金属结渣, 未挥发的可溶性碱金属与 SiO₂, Al₂O₃ 等反应后影响灰熔融结渣。在生物质燃烧过程中, 碱金属会经历复杂的化学反应, 然后以 KOH(气溶胶)、KCl(气溶胶)、K₂SO₄(气溶胶)、NaCl(气溶胶)和 Na₂SO₄(气溶胶)的形式释

放^[9]。生物质中 Si 和 Al 元素含量较多时, 有助于从气相中除去碱金属, 从而减轻碱金属结渣^[5]。对于高 K/Al 和低 (K₂+Al₂)/Si 的生物质, 含 Al 添加剂可与生物质中 K 的硅酸盐反应^[10], 从而提高生物质的熔融温度, 降低低温硅酸盐结渣倾向。高岭土含有大量的 Si, Al 元素, 将其加入生物质, 对结渣可以起到良好的抑制作用^[9, 11, 12]。

为了更细致地研究硅和硅铝酸盐对生物质结渣的影响, 本文以 SiO₂ 和高岭土为代表, 研究硅和硅铝化合物减轻结渣的机理及其不同点, 以期对生物质能源的推广应用做出贡献。

1 实验系统

本实验系统如图 1 所示, 包括实验样品、实验装置和检测系统 3 个部分。实验时先将生物质(或

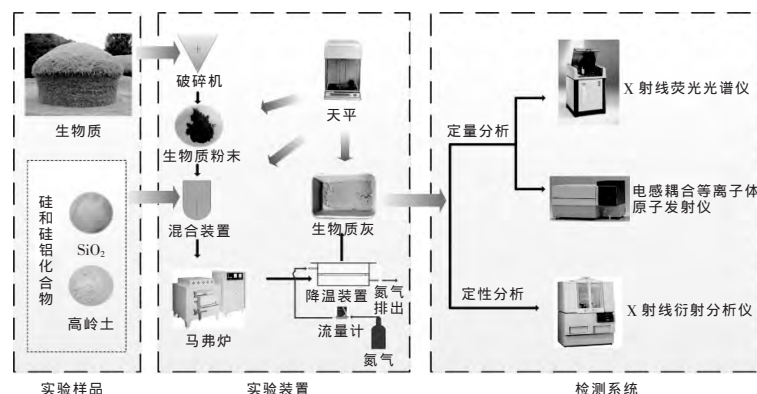


图 1 实验系统

Fig.1 Experimental system

收稿日期: 2015-03-07。

通讯作者: 谭厚章(1965-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事煤粉洁净燃烧、生物质燃烧与结焦模拟、大型火电厂锅炉与关键辅机节能理论与应用等方面的研究工作。E-mail: tanhz@mail.xjtu.edu.cn

添加有 SiO₂ 或者高岭土的生物质)送入马弗炉成灰,之后将灰送入检测系统,利用多种仪器对其进行分析。

本文选用麦秆为生物质代表进行研究,其工业分析与元素分析如表 1 所示。

表 1 生物质工业分析与元素分析
Table 1 Ultimate analysis and proximate analysis

工业分析/%				元素分析/%						$Q_{net,ad}$
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	$S_{t,ad}$	Cl_{ad}	MJ/kg
6.34	9.09	66.93	17.63	41.38	4.73	37.01	1.16	0.28	0.27	15.69

本文所用的硅化合物为 SiO₂, 硅铝化合物为高岭土(Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), 两者均来自国药集团化学试剂有限公司。表 2 为生物质及添加剂中主要元素的质量含量。

表 2 生物质及添加剂中主要元素的质量含量
Table 2 Mass content of major elements in biomass and additives %

元素	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	S	Cl	O 及其它元素
生物质	16.9	2.1	1.9	4.3	7.9	0.3	12.8	1.0	1.7	51.1
SiO ₂	46.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	53.4
高岭土	24.3	25.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	50.5

注:表中生物质元素含量检测自 400 °C 生物质灰

2 实验过程及分析

2.1 实验过程

本文在 400, 600, 815 和 1 000 °C 4 个温度下对生物质以及添加有 SiO₂ 或高岭土(占总质量的 3%, SiO₂ 或高岭土与生物质的混合方式为机械混合)的生物质进行实验,分析硅和硅铝化合物对生物质结渣的影响。实验中每次称取 4 g 生物质,空气气氛下将其在马弗炉中灰化。具体的实验工况安排见表 3。

表 3 实验工况安排
Table 3 Arrangement of experimental conditions

成灰温度/°C	400	600	815	1 000
100% 生物质	工况一	工况二	工况三	工况四
97% 生物质+3% SiO ₂	-	工况五	工况六	工况七
97% 生物质+3% 高岭土	-	工况八	工况九	工况十

2.2 硅和硅铝化合物对生物质结渣影响分析

2.2.1 硅和硅铝化合物对 K 元素赋存规律的影响

总结 Nielsen HP^[13]、陈安合^[14]、Knudsen JN^[15]、Thy P^[16]等人的研究结果可知,生物质在 525 °C 前成灰时, K 元素的损失可以忽略。考虑到 400 °C 时生物质基本燃烧完全, C, H 等元素对碱金属元素

含量测量的影响非常小, 因此本文以 400 °C 灰中 K 元素的质量为生物质中 K 元素的总质量。实验中 X 射线荧光光谱仪(XRF)检测出的是残留在灰中 K 元素的质量, 即可溶性 K 和不可溶性 K 的质量和; 全谱直读型电感耦合等离子体原子发射仪(ICPE-9000)检测出的是灰中可溶性 K 的质量; 400 °C 灰与任一温度下灰的质量差为该温度下气相 K 的析出量。为分析硅化合物和硅铝化合物对碱金属赋存特性的影响, 需将添加硅化合物和硅铝化合物后的实验结果与纯生物质结果进行对比, 对比结果见图 2。

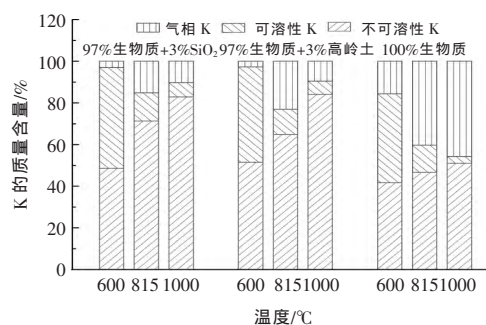


图 2 各工况 K 元素分布的对比

Fig.2 Comparison of K's distribution among different conditions

从图 2 可以看出, 添加 SiO₂ 和高岭土后, 生物质在成灰过程中与其发生了反应, 各工况的气相 K、可溶性 K、不可溶性 K 的含量与纯生物质对应工况的含量很不相同。添加 SiO₂ 和高岭土后, 不可溶性 K 的含量明显高于对应温度下纯生物质中不可溶 K 的含量, 说明 SiO₂ 和高岭土会促使部分可溶性 K 转化为不可溶性 K; 气相 K 的含量明显低于对应温度下纯生物质气相 K 的含量, 说明烟气中 K 元素含量降低, 烟道碱金属腐蚀减轻。由此可见, SiO₂ 和高岭土均可促进可溶性 K 转化为不可溶性 K 而减少气相 K 的释放, 对抑制碱金属结渣有非常良好的作用。

为探究与对比硅和硅铝化合物对生物质成灰过程中 K 元素赋存规律的影响, 本文定义了固 K 率和不可溶性 K 转化率两个参数。固 K 率表征的是硅和硅铝化合物抑制生物质中气相 K 释放的能力; 不可溶性 K 转化率表征的是硅和硅铝化合物使得可溶性 K 变为不可溶性化合物, 确定会留在灰中的能力。这两个参数越大, 则其表征的能力越强, 具体计算公式如下:

$$A_T = \frac{(M_{s,T} + M_{i,T}) - (N_{s,T} + N_{i,T})}{N_{s,T} + N_{i,T}} \quad (1)$$

$$B_T = \frac{(N_{s,T} + N_{g,T}) - (M_{s,T} + M_{g,T})}{N_{s,T} + N_{g,T}} \quad (2)$$

式中: A_T, B_T 分别代表成灰温度 T 下硅和硅铝化合物的固 K 率、不可溶性 K 转化率, %; $M_{s,T}, M_{i,T}, M_{g,T}$ 分别为添加硅和硅铝化合物生物质在温度 T

成灰后可溶性 K、不可溶性 K、气相 K 占总 K 的质量比, %; $N_{s,T}, N_{i,T}, N_{g,T}$ 分别为纯生物质在温度 T 成灰后可溶性 K、不可溶性 K、气相 K 占总 K 的质量比, %。

利用式(1)和(2)计算得到各温度下 SiO_2 和高岭土的固 K 率和不可溶性 K 转化率, 见图 3。

从图 3 可以看出, 随着温度的升高, SiO_2 和高

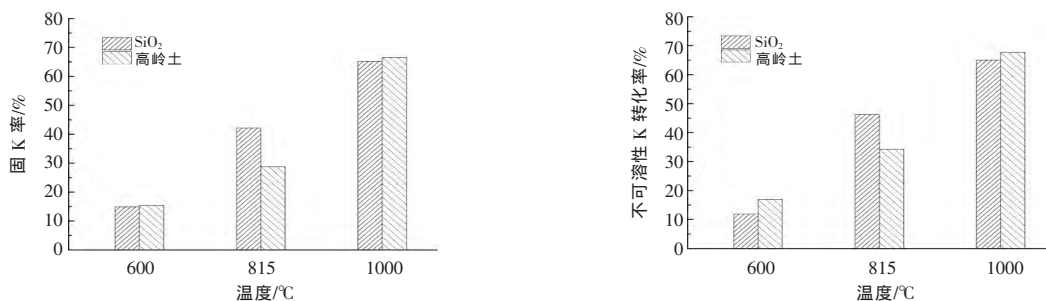


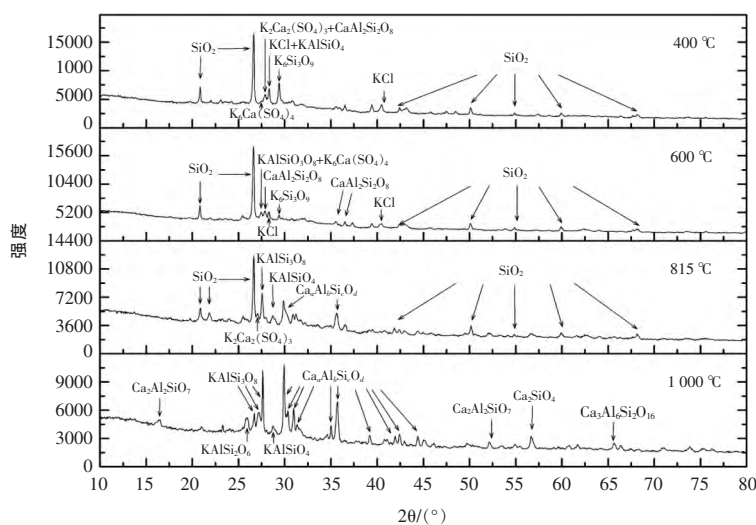
图 3 各温度下 SiO_2 和高岭土的固 K 率和不可溶性 K 转化率
Fig.3 Fixing K rate and insoluble K convert ratio of SiO_2 and kaolin at every temperature

岭土的固 K 率和不可溶性 K 转化率均增加。在流化床锅炉炉温(815 °C)附近成灰时, SiO_2 固 K 率、不可溶性 K 转化率更大, 促进可溶性 K 转化为不可溶性 K 而减少气相 K 释放的能力强, 有更好的抑制碱金属结渣的作用; 在层燃炉炉温(1 000 °C)附近成灰时, 高岭土固 K 率、不可溶性 K 转化率更大, 促进可溶性 K 转化为不可溶性 K 而减少气相 K 释放的能力强, 有更好的抑制碱金

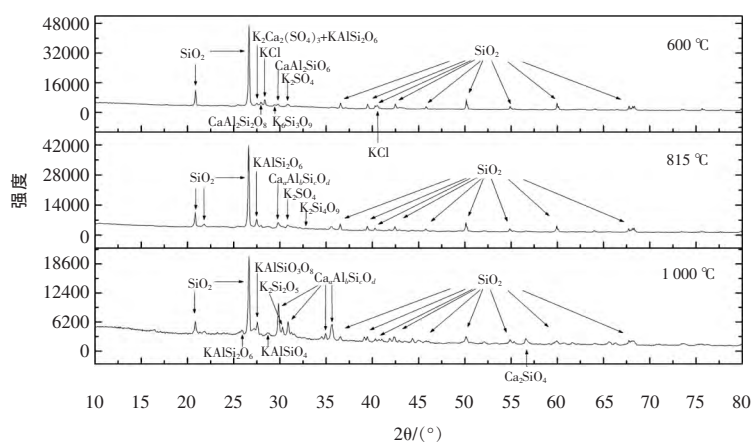
属结渣的作用。

2.2.2 硅和硅铝化合物对 K 元素迁移特性的影响

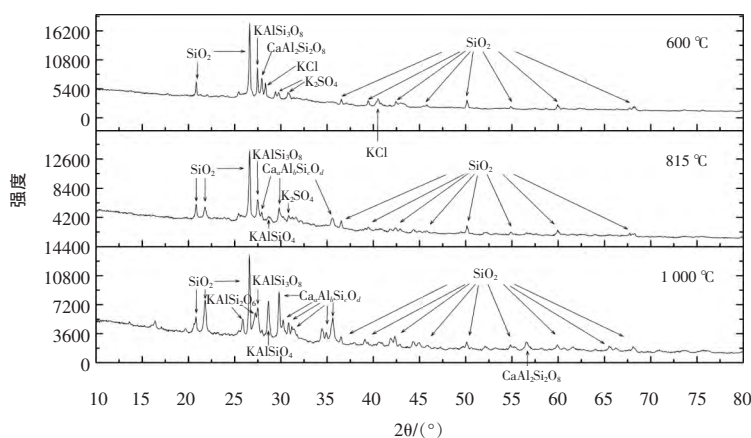
从上述分析可知, 硅和硅铝化合物的加入会对生物质燃烧过程中气相 K、可溶性 K 和不可溶性 K 的赋存形式产生影响, 因此也必然会对 K 元素在化合物间迁移产生影响。利用 X 射线衍射分析仪(XRD)分析纯生物质灰以及添加 SiO_2 和高岭土生物质灰的物相, 结果如图 4 所示。



(a) 100% 生物质



(b)97%生物质+3%SiO₂



(c)97%生物质+3%高岭土

图 4 纯生物质以及添加 SiO₂ 或高岭土生物质灰的XRD 图谱

Fig.4 XRD graphs of ashes of pure biomass and biomass adding SiO₂ or kaolin

注:Ca_nAl₃Si₂O₈在(a)中815℃时代表CaSiO₃,Ca_{1.8}Al_{3.64}Si_{0.36}O₈,Ca₆Al₂SiO₁₆,在1000℃时代表CaSiO₃,CaAl₂SiO₆,Ca_{1.8}Al_{3.64}Si_{0.36}O₈,CaAl₂Si₂O₈,Ca₂SiO₄,Ca₂Al₂SiO₇,Ca₃Al₆Si₂O₁₆;在(b)中815℃时代表CaSiO₃,Ca₃Al₆Si₂O₁₆,在1000℃时代表CaSiO₃,CaAl₂SiO₆,Ca_{1.8}Al_{3.64}Si_{0.36}O₈,CaAl₂Si₂O₈,Ca₂SiO₄;在(c)中815℃时代表CaAl₂Si₂O₈,Ca₃Al₆Si₂O₁₆,Ca_{1.8}Al_{3.64}Si_{0.36}O₈,在1000℃时代表CaSiO₃,CaAl₂SiO₆,Ca_{1.8}Al_{3.64}Si_{0.36}O₈,CaAl₂Si₂O₈,Ca₃Al₆Si₂O₁₆

图 4 进一步证明,成灰温度升高后纯生物质中部分可溶性 K 变成气相;部分可溶性 K 与硅和硅铝化合物反应,生成 K 的硅铝酸盐,变成不可溶性 K 存在灰中。将图 4 中含 K 化合物汇总于表 4,分析表 4 中各纯生物灰中物质的变化,可得到纯生物质燃烧过程中 K 元素发生的反应,具体见公式(3)~(10),式中 n 取 1,2,3...。

(1)K 的硅酸盐反应



(2)K 的硅铝酸盐反应

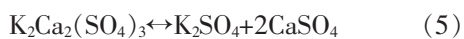


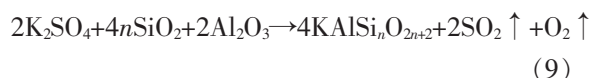
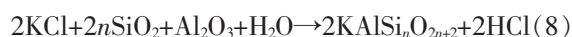
表 4 纯生物质以及添加 SiO₂ 或高岭土生物质灰中含 K 化合物汇总

Table 4 Summary of K chemical compounds in the ashes of pure biomass and biomass adding SiO₂ or kaolin

实验样品	成灰温度/℃			
	400	600	815	1000
100%生物质	KCl	KCl	K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃	KAlSiO ₄
	K ₆ Ca(SO ₄) ₄	K ₆ Ca(SO ₄) ₄	K ₂ SO ₄	KAlSi ₂ O ₆
	K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃	K ₆ Si ₃ O ₉	KAlSiO ₄	KAlSi ₃ O ₈
	K ₆ Si ₃ O ₉	KAlSi ₃ O ₈	KAlSi ₃ O ₈	
	KAlSiO ₄			
97%生物质+3%SiO ₂		KCl	K ₂ SO ₄	KAlSiO ₄
		K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃	K ₂ Si ₄ O ₉	KAlSi ₂ O ₆
	-	K ₂ SO ₄	KAlSi ₂ O ₆	KAlSi ₃ O ₈
		K ₆ Si ₃ O ₉		K ₂ Si ₂ O ₅
		KAlSi ₂ O ₆		

续表 4

实验样品	成灰温度/°C			
	400	600	815	1 000
97%生物质+ 3%高岭土		KCl	K ₂ SO ₄	KAlSiO ₄
	-	K ₂ SO ₄	KAlSiO ₄	KAlSi ₂ O ₆
		KAlSi ₃ O ₈	KAlSi ₃ O ₈	KAlSi ₃ O ₈



在对应温度下添加 SiO₂、高岭土的工况与纯生物质的工况灰中含 K 化合物种类相同,没有产生其它新的种类,因此在这些工况中 K 元素发生的反应仍可由公式(3)~(10)表示。Si、Al 元素含量的增加,会使得各反应易于向右进行,生成的硅酸盐和硅铝酸盐的量增大,这是硅和硅铝化合物抑制碱金属结渣的重要原因。从表 4 还可以发现,添加 SiO₂ 后,部分可溶性 K 转变为熔点较低的硅酸盐 K₂Si_nO_{2n+2}^{[17],[18]},K₂Si_nO_{2n+2} 会使灰的初始熔融温度降低,低温结渣的可能增大,对锅炉安全带来隐患,因此硅化合物并非是很好的结渣抑制剂;而添加高岭土后可溶性 K 则转变为熔点较高的硅铝酸盐 KAlSi_nO_{2n+2},KAlSi_nO_{2n+2} 使生物质灰较难发生结渣聚团,因此硅铝化合物是层燃炉优良的结渣抑制剂。

3 结论

本文利用 X 射线荧光光谱仪、电感耦合等离子体原子发射仪、X 射线衍射分析仪等仪器,从不同角度分析硅和硅铝化合物对生物质结渣的影响及其机理,得到以下结论。

①硅和硅铝化合物会使生物质燃烧时可溶性 K 倾向于转变为不可溶性的硅酸盐和硅铝酸盐,而该过程反应与纯生物质燃烧过程反应相同,本文同时推导出了该过程反应式。

②在流化床炉温(815 °C)附近时,硅化合物减轻碱金属结渣效果更好,但因生成低熔点的 K 的硅酸盐,使得低温熔融结渣倾向增大,故选择硅化合物作为结渣抑制剂需要慎重。

③在层燃炉炉温(1 000 °C)附近时,硅铝化合物减轻碱金属结渣的效果更好,同时生物质灰也较难发生结渣聚团。因此,硅铝化合物是层燃炉优

良的结渣抑制剂。

参考文献:

- [1] Li L, Yu C, Huang F, et al. Study on the deposits derived from a biomass circulating fluidized-bed boiler [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(9): 6008-6014.
- [2] Niu Y, Tan H, Ma L, et al. Slagging characteristics on the superheaters of a 12 MW biomass-fired boiler [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(9): 5222-5227.
- [3] Elled A-L, Davidsson K, Åmand L-E. Sewage sludge as a deposit inhibitor when co-fired with high potassium fuels [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2010, 34(11): 1546-1554.
- [4] Vainio E, Yrjas P, Zevenhoven M, et al. The fate of chlorine, sulfur, and potassium during co-combustion of bark, sludge, and solid recovered fuel in an industrial scale BFB boiler [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 105: 59-68.
- [5] Niu Y, Tan H, Wang X, et al. Study on deposits on the surface, upstream, and downstream of bag filters in a 12 MW biomass-fired boiler [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(3): 2127-2132.
- [6] Reichelt J, Pfrang-Stotz G, Bergfeldt B, et al. Formation of deposits on the surfaces of superheaters and economisers of MSW incinerator plants [J]. *Waste Management*, 2013, 33(1): 43-51.
- [7] Oh H, Annamalai K, Sweeten JM. Effects of ash fouling on heat transfer during combustion of cattle biomass in a small-scale boiler burner facility under unsteady transition conditions [J]. *International Journal of Energy Research*, 2011, 35(14): 1236-1249.
- [8] 开兴平. 生物质与煤混合燃烧过程中硫对碱金属迁移特性的影响[D]. 沈阳: 沈阳航空工业学院, 2010.
- [8] Kai Xingping. The Influence of sulfur on the migration characteristic of alkali during biomass and coal co-combustion [D]. Shenyang: Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, 2010.
- [9] Wei X, Schnell U, Hein KR. Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation [J]. *Fuel*, 2005, 84(7): 841-848.
- [10] De Geyter S, Öhman M, Boström D, et al. Effects of non-quartz minerals in natural bed sand on agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(5): 2663-2668.
- [11] Tran K-Q, Lisa K, Steenari B-M, et al. A kinetic study

- of gaseous alkali capture by kaolin in the fixed bed reactor equipped with an alkali detector [J]. *Fuel*, 2005, 84(2): 169–175.
- [12] Steenari B-M, Lindqvist O. High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1998, 14 (1): 67–76.
- [13] Nielsen HP, Baxter LL, Sclippab G, et al. Deposition of potassium salts on heat transfer surfaces in straw-fired boilers: a pilot-scale study [J]. *Fuel*, 2000, 79 (2) : 131–139.
- [14] 陈安合, 杨学民, 林伟刚. 生物质燃烧过程中 Cl 及碱金属逸出的化学热力学平衡分析 [J]. *过程工程学报*, 2007(5): 989–998.
- [14] Chen Anhe, Yang Xuemin, Lin Weigang. Thermodynamic equilibrium analysis on release characteristics of chlorine and alkali metals during combustion of biomass residues [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2007(5): 989–998.
- [15] Knudsen JN, Jensen PA, Dam -Johansen K. Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass [J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(5): 1385–1399.
- [16] Thy P, Jenkins BM, Grundvig S, et al. High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes [J]. *Fuel*, 2006, 85(5–6): 783–795.
- [17] 栗秀娟. 生物质混煤燃烧对金属受热面的腐蚀特性研究 [D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [17] Li Xiujuan. Corrosion characteristic study on metallic heating-surface during biomass and coal co-combustion [D]. Jinan: Shandong University, 2012.
- [18] Baxter LL, Miles TR, Miles Jr TR, et al. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences [J]. *Fuel Processing Technology*, 1998, 54(1): 47–78.

Mechanism study on effect of Si and Si-Al chemical compounds on biomass slagging

Du Wenzhi¹, Niu Yanqing², Tan Houzhang², Zhu Yiming²

(1. North China Power Engineering Co., Ltd of China Power Engineering Consulting Group, Beijing 100120, China;
2. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Because of high content of alkali metal, biomass' burning would lead combustion equipment get slagged. Therefore, Mechanism of effect of Si and Si-Al chemical compounds on biomass slagging was researched. The results show that, when biomass is burning, Si and Si-Al chemical compounds would help water-soluble K tend to transfer into insoluble silicates and aluminosilicates. The reactions in the process are the same as pure biomass burning. At 815 °C, near the combustion temperature of fluidized bed furnace, Si chemical compounds would make ash to generate potassium silicates easily, which has a low melting point and would cause low-temperature molten slagging. Thus, choosing Si chemical compounds as slagging inhibitors needs to be treated with caution. At 1 000 °C, near the combustion temperature of grate boiler, Si-Al chemical compounds can not only lighten alkali slagging, but also reduce ash molten slagging. Thus, Si-Al chemical compounds are excellent slagging inhibitors for grate boiler.

Key words: biomass; slagging; potassium; Si chemical compounds; Si-Al chemical compounds