

红土对生物质中 K 元素赋存迁移特性的影响

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的碱金属(主要是 K 元素), 燃烧会导致设备结渣。而红土由于富含硅铝元素, 可在生物质燃烧过程中捕捉碱金属, 减少碱金属和低高温灰的熔融、结渣与聚团。为此, 对生物质中 K 元素的赋存迁移规律, 以及红土对 K 元素的赋存规律及迁移特性等的影响进行了研究。结果表明: 红土对生物质中 K 元素赋存迁移规律的影响机理与高岭土相同, 作用水平也与高岭土相近, 是优良的生物质结渣抑制剂; 添加少量红土后, 生物质燃烧过程中水溶性 K 倾向于转变为 KAlSiO_4 、 KAlSi_2O_6 、 KAlSi_3O_8 等硅铝酸盐, 使得气相 K 释放量减少, 该过程反应与纯生物质燃烧过程中 K 元素的反应相同, 且反应被促进。

[关 键 词] 生物质; 碱金属; K 元素; 结渣; 红土; 高岭土; 赋存; 迁移

[中图分类号] TK16 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1002-3364(2015)06-0016-05

[DOI 编号] 10.3969/j.issn.1002-3364.2015.06.016

Effects of laterite on occurrence and migration behavior of potassium in biomass

DU Wenzhi¹, NIU Yanqing², TAN Houzhang², ZHU Yiming²

(1. North China Electric Power Engineering Co., Ltd., China Electric 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: Due to high content of alkali metals, especially potassium, the biomass will cause serious slagging on the equipment surfaces if were burned. The laterite, containing large amount of Si and Al, which is distributed widely in southern China and can be obtained easily, can be employed to capture the alkali metals during biomass combustion, thus to inhibit the slagging and coagulation of the alkali metals and the high temperature melting ashes. The occurrence and migration behavior of K during biomass combustion and the effects of laterite on this process were experimentally investigated. The results show that, the mechanism of laterite affecting the potassium's transformation was the same as that of kaolin, and the effectness was also similar. Therefore, laterite is a good slagging inhibitor. During the biomass combustion, when a little amount of laterite was added, the water-soluble K tended to change into aluminosilicates, like KAlSiO_4 , KAlSi_2O_6 , KAlSi_3O_8 , and others. Thus, the release of gaseous potassium decreased. In this change, the potassium's reactions were the same as that in pure biomass burning, and were promoted.

Key words: biomass, laterite, kaolin, alkali metal, slagging, occurrence, transformation

目前, 直燃是生物质利用最广泛的方式, 但因生物质中碱金属(主要是 K 元素)含量较高, 燃烧过程中锅炉^[1-2]等设备会出现结渣、聚团、沾污等问题, 严重影响电厂的经济性和安全性。

高岭土、白云石、燃煤飞灰、 SiO_2 等物质^[3-5] 因含有大量的 Si、Al 元素, 可在生物质燃烧过程中捕捉碱金属, 减少碱金属和低高温灰的熔融结渣与聚团。其中, 高岭土作用最好^[6-7], 若在玉米秸秆中添

收稿日期: 2014-08-24

作者简介: 杜文智(1990—), 男, 硕士, 主要研究方向为煤与生物质燃烧技术。

E-mail: tanhz@mail.xjtu.edu.cn

加高岭土,则其燃烧后结渣量仅为原来的 1/3^[3]。但高岭土地有限,开采和运输成本较高,因此利用高岭土减轻生物质结渣经济成本较高。

土壤随处可见,且富含蒙脱石、伊利石、高岭土、石英、白云母等可用于捕捉碱金属的硅铝化合物^[8-9]。土壤比高岭土廉价,容易获得,且生物质在收集过程中,不可避免地会带有一定量的土壤^[9]。因而研究土壤对生物质燃烧过程中碱金属赋存迁移特性的影响很有必要。红土在我国南方分布广泛,面积达 220 万 km²^[8],比碱土等其他土壤更适于种

植作物,故本文以红土为例研究土壤对碱金属赋存迁移特性的影响。

1 实验系统

实验系统(图 1)主要由实验样品、实验装置和检测仪器 3 部分组成。实验过程中首先将生物质或添加有少量高岭土或红土的生物质送入实验装置(马弗炉)成灰,然后将灰送入各检测仪器中对气相 K、水溶性 K 和不可溶性 K 进行定量和定性分析。

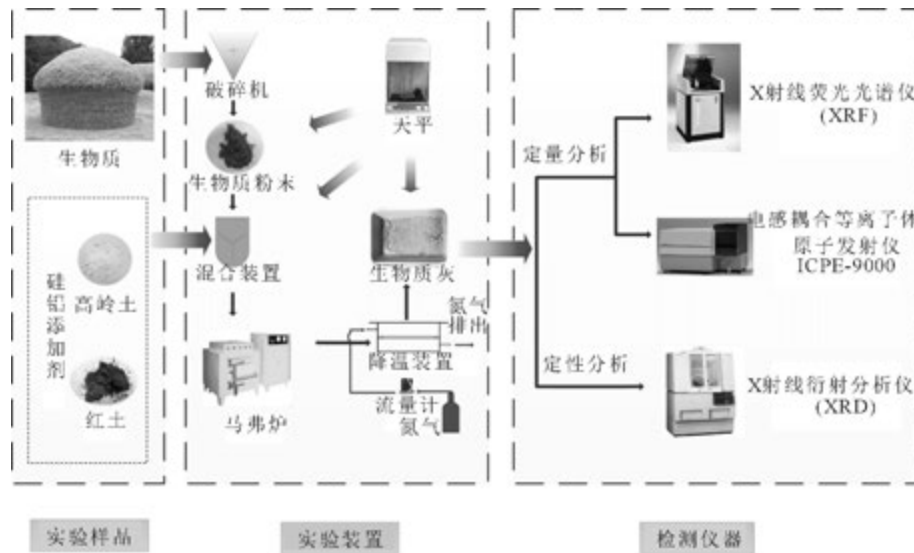


图 1 实验系统

Fig. 1 The experimental system

实验用生物质为我国典型的农作物——小麦麦秆。由于目前我国尚无关于生物质工业分析与元素分析的相关标准,因此本文借鉴煤质分析标准(GB/T 212—2008)对生物质进行分析,结果见表 1。实验用高岭土($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)来自国药集团

化学试剂有限公司,为化学纯;实验用红土取自江西。表 2 给出了生物质、高岭土和红土中主要元素的质量分数。由表 2 可见,与生物质不同,高岭土与红土所含元素以 Si 和 Al 为主。红土因强风化而富 Al^[8],同时 K 含量几乎为零。

表 1 生物质工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of the biomass

工业分析 $\omega/\%$				元素分析 $\omega/\%$						$Q_{net,ad}/$ ($MJ \cdot kg^{-1}$)
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	$S_{t,ad}$	Cl_{ad}	
6.34	9.09	66.93	17.63	41.38	4.73	37.01	1.16	0.28	0.27	15.69

表 2 实验样品主要元素的质量分数

Table 2 Mass content of major elements in the samples

实验样品	元素									
	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	S	Cl	O 及其他元素
生物质	16.9	2.1	1.9	4.3	7.9	0.3	12.8	1.0	1.7	51.1
高岭土	24.3	25.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	50.5
红土	23.4	13.5	4.6	0.3	0.1	0.1	1.6	0.1	0.0	56.3

注:表中生物质的数据来自 400 °C 生物质灰的元素组成分析

实验采用德国 Bruker 公司生产的 S4 PIONEER 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定生物质灰成分,利用其可得到灰中可溶性与不可溶性 K 元素的质量和;采用日本 Shimadzu 公司生产的全谱直读型电感耦合等离子体原子发射仪 ICP-AES(ICP-AES)检测生物质灰中水溶性 K 元素含量;采用荷兰 PANalytical 公司生产的 Xpert pro 多晶 X 射线衍射分析仪(XRD)对生物质灰的结晶形态、所含物相进行测定。

本文在 400,600,815,1 000 °C 4 个温度下对生物质进行实验,得到其所含气相 K、可溶性 K 以及不可溶性 K 的质量分数及其相互的转化规律。每次实验称取生物质 4 g,然后在空气气氛下将其在马弗炉中灰化,实验工况见表 3。其中,工况 4 至工况 9 中高岭土或红土占总质量的 3%,而生物质的质量仍然保证为 4 g。

表 3 实验工况

Table 3 The experimental conditions

添加情况	600 °C	815 °C	1 000 °C
100%生物质	工况 1	工况 2	工况 3
97%生物质+3%高岭土	工况 4	工况 5	工况 6
97%生物质+3%红土	工况 7	工况 8	工况 9

2 生物质中 K 元素的赋存迁移规律

2.1 温度对 K 元素赋存规律的影响

Thy 等人^[10]研究发现麦秆在 525 °C 成灰时,灰中 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测量的影响非常小,因此本文以 400 °C 下得到的生物质灰中 K 元素的质量作为生物质中 K 元素的总质量。

对于 K 元素的赋存情况,首先利用式(1)和式(2),以单位生物质为基础,计算得到 3 种形式 K 元素的质量。

$$m_{g,T}(K) = m_{400}(K) - m_T(K) \quad (1)$$

$$m_{i,T}(K) = m_T(K) - m_{s,T}(K) \quad (2)$$

式中:T 为成灰温度,°C; $m_T(K)$ 为生物质在温度 T 下成灰后水溶性 K 与不可溶性 K 的质量和,可由 XRF 测得,g; $m_{g,T}(K)$ 、 $m_{s,T}(K)$ 、 $m_{i,T}(K)$ 为生物质在温度 T 下成灰后气相 K、水溶性 K、不可溶性 K 的质量,其中 $m_{s,T}(K)$ 由 ICP-AES 测得,g。

然后,将各温度下的气相 K、水溶性 K、不可溶性 K 质量归一,可得到各温度灰中 K 赋存形态的分布(图 2)。

由图 2 可见,生物质燃烧过程中,水溶性 K 会转变为气相 K 或不可溶性 K,其中在 600~815 °C 时转化比例最大,且主要转化为气相 K。

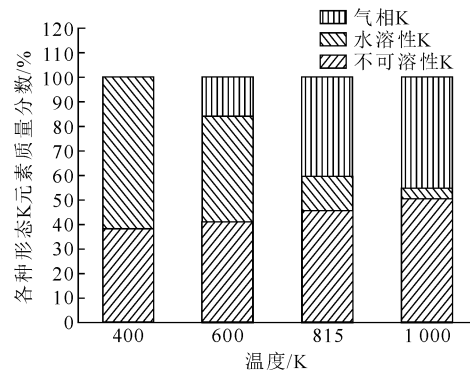
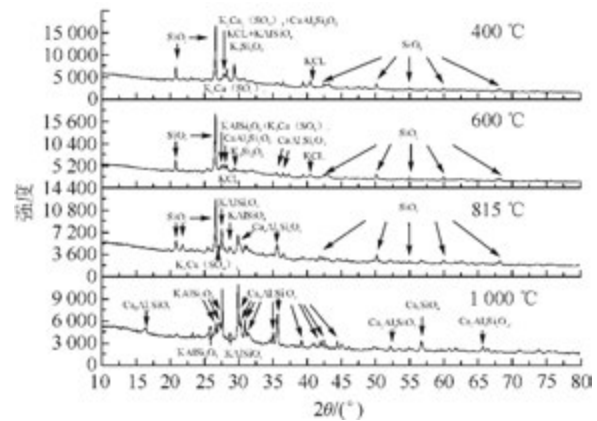


图 2 各温度灰中 K 元素赋存形态分布

Fig. 2 Occurrence of potassium in ashes burnt at different temperatures

2.2 温度对 K 元素迁移特性的影响

图 3 为各温度生物质灰的 XRD 图谱,其所示的 K 元素迁移方向与上述分析结果相对应。



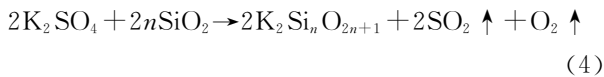
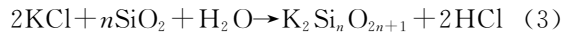
注:图中 $Ca_8 Al_6 Si_6 O_{24}$ 在 815 °C 灰中代表 $CaSiO_3$, $Ca_{1.8} Al_{3.64} Si_{0.36} O_8$, $Ca_6 Al_2 SiO_6$, 在 1 000 °C 灰中代表 $CaSiO_3$, $CaAl_2 SiO_6$, $Ca_{1.8} Al_{3.64} Si_{0.36} O_8$, $CaAl_2 Si_2 O_8$, $Ca_2 SiO_4$, $Ca_2 Al_2 SiO_7$, $Ca_3 Al_6 Si_2 O_{16}$ 。

图 3 各温度生物质灰的 XRD 图谱

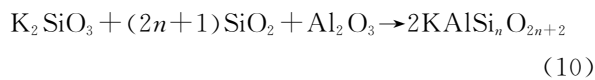
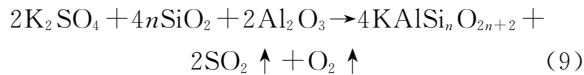
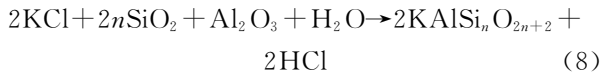
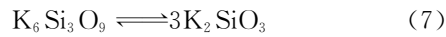
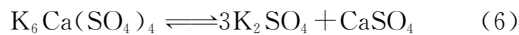
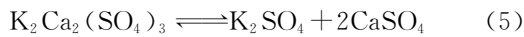
Fig. 3 The XRD graphs of biomass ashes burnt at different temperatures

由图 3 可见,400 °C 生物质灰中存在 3 种水溶性 K,即 KCl , $K_6 Ca(SO_4)_4$, $K_2 Ca_2(SO_4)_3$,但随着成灰温度的升高水溶性 K 的种类减少。不可溶性 K 主要为 $KAlSiO_4$, $KAlSi_2 O_6$, $KAlSi_3 O_8$ 等高熔点硅铝化合物,且随着温度的升高不可溶性 K 的种类增加。利用图 3 可分析得到 K 元素随着成灰温度变化发生如下反应,式中 n 取 1,2,3...。

K 的硅酸盐反应:



K 的硅铝酸盐反应:



3 红土对生物质中 K 元素赋存迁移规律的影响

3.1 红土对 K 元素赋存规律的影响

为分析高岭土及红土的作用,需要将各自的实验结果与理论计算值进行对比,结果见图 4。理论计算值指,假设生物质与高岭土或者红土均匀混合后在燃烧过程中两者互不影响,两者数据按质量叠加后得到气相 K、水溶性 K、不可溶性 K 元素的分布。

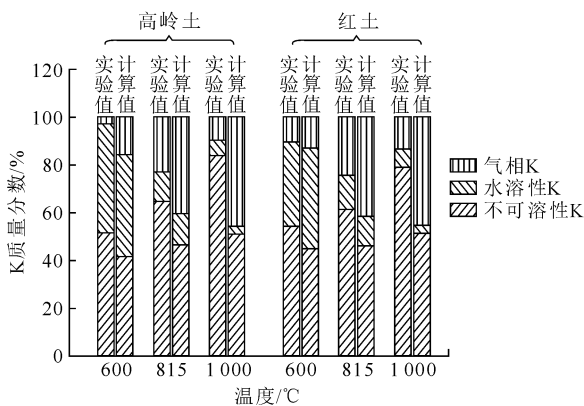


图 4 添加高岭土和红土后 K 元素实验与理论分布的对比

Fig. 4 The experimental and theoretical distributions of potassium in ash burnt with kaolin or laterite

由图 4 可见:红土对 K 元素赋存形态的作用与高岭土相似;各成灰温度下气相 K 释放量的实验值小于计算值,且温度越高两者的差值越大;不可溶性 K 的实验值大于计算值。因此,红土和高岭土同样也可促进水溶性 K 向不可溶性 K 转变,从而减少气相 K 的释放。

为定量对比高岭土及红土对 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 2 个参数。添加高岭土或红土的生物质成灰后,留在灰中的 K 元素(水溶性 K 和不可溶性 K)的实验值与计算值之差为固 K 量,固 K 量与计算值的比值即为固 K 率;气相 K 与水溶性 K 质量计算值之和与实验值之和的差,为气相 K 及水溶性 K 转变为不可溶性 K 的量,这个差值与气相 K 与水溶性 K 计算值之和的比即为不可溶性 K 转化率。图 5 为高岭土和红土的固 K 率和不可溶性 K 转化率。

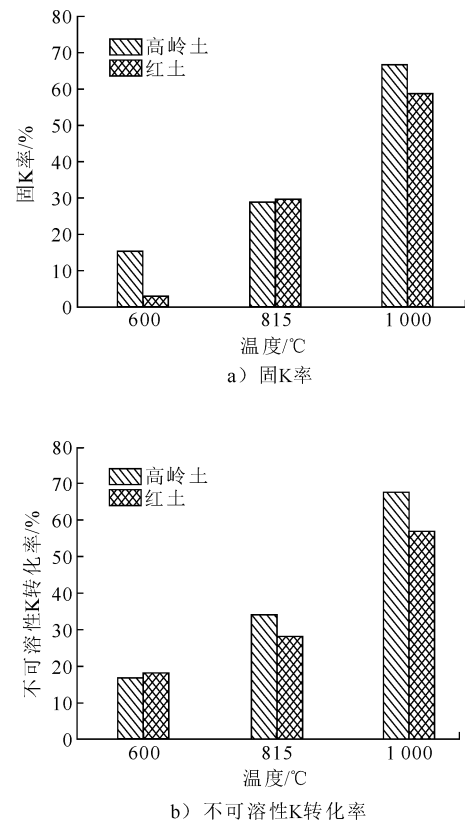


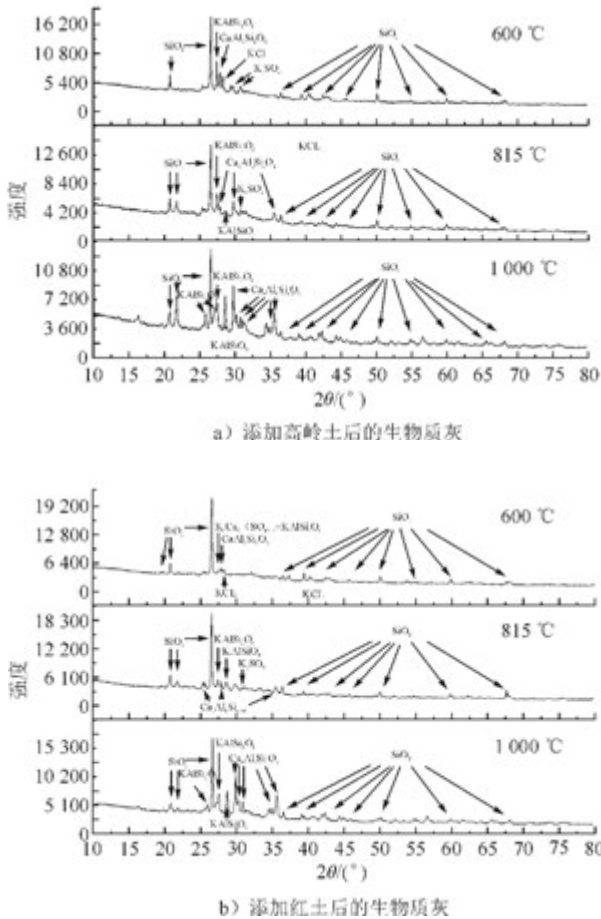
图 5 高岭土和红土的固 K 率和不可溶性 K 转化率

Fig. 5 The K-fixing rate and insoluble K conversion ratio of kaolin and laterite

由图 5 可见,随着温度的升高,高岭土和红土的固 K 和不可溶性 K 转化能力均升高,而红土的能力稍逊于高岭土,这表明,红土抑制结渣的能力稍弱于高岭土,但也可作为结渣抑制剂。

3.2 红土对 K 元素迁移特性的影响

高岭土和红土既然对生物质燃烧过程中 K 元素以气相、水溶性和不可溶性 3 种形态赋存的比例产生影响,也必然会对 K 元素在各形态中以何种化合物形式存在以及相互间的迁移转化产生影响。利用 XRD 对添加高岭土和红土后的生物质成灰进行分析,结果见图 6。



注：图中 $Ca_a Al_b Si_c O_d$ 在 a) 的 815 °C 灰中代表 $CaAl_2Si_2O_8$, $Ca_3Al_6Si_2O_{16}$, $Ca_{1.8}Al_{3.64}Si_{0.36}O_8$, 1 000 °C 灰中代表 $CaSiO_3$, $CaAl_2SiO_6$, $Ca_{1.8}Al_{3.64}Si_{0.36}O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$, $Ca_3Al_6Si_2O_{16}$; 在 b) 的 815 °C 灰中代表 $CaSiO_3$, $CaAl_2Si_2O_8$, $CaAl_2SiO_6$, 1 000 °C 灰中代表 $CaSiO_3$, $CaAl_2SiO_6$, $Ca_{1.8}Al_{3.64}Si_{0.36}O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$, $Ca_3Al_6Si_2O_{16}$, Ca_2SiO_4 。

图 6 添加高岭土和红土后生物质灰的 XRD 图谱
Fig. 6 The XRD graphs of biomass ash burnt with kaolin or laterite

由图 6 可见，高岭土和红土与生物质均发生反应，且作用机理相同。添加高岭土和红土的生物质灰的图谱相似，但与图 3 中纯生物质灰的 XRD 图谱不同。随着成灰温度的升高，含有高岭土和红土的生物质灰中 SiO_2 的峰一直存在，同时在 25°到 35°之间生产一些 K 元素的硅酸盐和硅铝酸盐，且这些物质的峰越来越明显。而这些 K 元素的硅酸盐和硅铝酸盐与生物质灰中 K 元素的化合物种类相同，依然是 $KAlSiO_4$ 、 $KAlSi_2O_6$ 、 $KAlSi_3O_8$ 等，未产生新的种类。因此，添加高岭土、红土后，生物质中 K 元素的反应依然是反应式(3)至反应式(10)，而且这些反应被促进。

4 结 论

1) 随着成灰温度的升高，纯生物质中水溶性 K 会转变为气相 K 或不可溶性 K，而转化为气相 K 的幅度更大，且主要转化区间在 600~815 °C。

2) 红土对生物质中 K 元素赋存迁移规律的影响机理与高岭土相同，作用水平与高岭土相近，因此红土也是优良的结渣抑制剂。

3) 添加少量红土后生物质燃烧过程中水溶性 K 倾向于转变为 $KAlSiO_4$ 、 $KAlSi_2O_6$ 、 $KAlSi_3O_8$ 等硅铝酸盐，同时减少气相 K 的释放，该过程反应与纯生物质燃烧过程中 K 元素的反应相同，且反应被促进。

[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] Xiong S, Burvall J, Orberg H, et al. Slagging characteristics during combustion of corn stovers with and without kaolin and calcite [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(5): 3465-3470.
 [4] Aho M, Silvenoinen J. Preventing chlorine deposition on heat transfer surfaces with aluminium-silicon rich biomass residue and additive [J]. Fuel, 2004, 83(10): 1299-1305.
 [5] Zeuthen J H, Jensen P A, Jensen J P, et al. Aerosol formation during the combustion of straw with addition of sorbents [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(2): 699-709.
 [6] Davidsson K, Steenari B-M, Eskilsson D. Kaolin addition during biomass combustion in a 35 MW circulating fluidized-bed boiler [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(4): 1959-1966.
 [7] Coda B, Aho M, Berger R, et al. Behavior of chlorine and enrichment of risky elements in bubbling fluidized bed combustion of biomass and waste assisted by additives [J]. Energy & Fuels, 2001, 15(3): 680-690.
 [8] 彭莎莎. 江西九江红土堆积的磁性地层学及其成因研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009. PENG Shasha. Magnetostratigraphy and origin of the red earth formation in Jiujiang City of Jiangxi Province China [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009 (in Chinese).

(下转第 41 页)

- lytic and non-catalytic hydrolypyrolysis and pyrolysis under H_2-CH_4 of Shenfu bituminous coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, 23(2): 192-197.
- [8] 张晓方, 金玲, 熊燃, 等. 热分解气氛对流化床煤热解制油的影响[J]. 化工学报, 2009(9): 2299-2307.
ZHANG Xiaofang, JIN Ling, XIONG Ran, et al. Effect of reaction atmosphere on tar production from coal pyrolysis in fluidized bed reactor [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009(9): 2299-2307.
- [9] Jin L. Integrated coal pyrolysis with methane over Mo-HZSM-5 for improving tar yield[J]. Fuel, 2013(114): 187-190.
- [10] 郭崇涛. 煤化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
GUO Chongtao. Coal chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1992(in Chinese).
- [11] 熊方勋. 应用 TG-FTIR 研究鹤岗烟煤的热解特性[J]. 电站系统工程, 2006(5): 26-28.
XIONG Fangxun. Study on Hegang bituminous coal pyrolysis by TG-FTIR[J]. CIESC Journal, 2006(5): 26-28.
- [12] 王俊琪, 方梦祥, 骆仲决, 等. 煤的快速热解动力学研究[J]. 中国电机工程学报, 2007(17): 18-22.
WANG Junqi, FANG Mengxiang, LUO Zhongyang, et al. Research on fast thermolysis kinetics of coal [J]. Proceedings of the CSEE, 2007(17): 18-22.
- [13] Solomon P R, Fletvher T H, Pugmire R J. Progress in coal pyrolysis[J]. Advanced Fuel Research, 1993, 72(5): 587-597.
- [14] 刘全润, 胡浩权. 大同煤热解和加氢热解过程中产物生成规律的研究[J]. 河南化工, 2009(26): 28-30.
LIU Quanrun, HU Haoquan. Study on product generating rule of Datong coal pyrolysis and hydrolysis[J]. Henan Chemical Industry, 2009(26): 28-30.
- [15] 王鹏飞. 煤热解与甲烷二氧化碳重整耦合过程中焦油的形成机理及组成分析[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
WANG Pengfei. Formation mechanism and analysis of tar from an integrated process of coal pyrolysis with CO_2 reforming of methane[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [16] 贺新福. 甲烷低温等离子体活化与煤热解耦合过程研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- HE Xinfu. Integrated process of coal pyrolysis with methane activation by cold plasma[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [17] 马燕星. 陕北锦界煤和府谷煤的催化加氢热解研究[D]. 西安: 西北大学, 2011.
MA Yanxing. Study on catalytic hydrolypyrolysis of JJ coal and FG coal from Shanbei Region[D]. Xi'an: Northwest University, 2011.
- [18] 陈栋梁, 白宇新, 王真, 等. 甲烷在氢气助解下的脱氢偶联研究[J]. 天然气化工, 2001, 26: 18-22.
CHEN Dongliang, BAI Yuxin, WANG Zhen, et al. Study on coupling reaction of methane dehydrogenation at the aid decomposition of hydrogen[J]. Nature Gas Chemical Industry, 2001, 26: 18-22.
- [19] 代斌, 陈韩飞, 洪成林, 等. 脉冲电晕等离子体作用下 CH_4/H_2 反应的机理[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(7): 771-774.
DAI Bin, CHEN Hanfei, HONG Chenglin, et al. Mechanism of CH_4/H_2 conversion under pulse corona plasma[J]. Chemical Research and Application, 2007, 19(7): 771-774.
- [20] 吴波. 神东和平朔煤在不同反应器中的热解特性[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
WU Bo. Pyrolysis performances of Shendong and Pingshuo coals in different reactors[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
- [21] 马克富, 刘文礼. 褐煤热解半焦性质研究[J]. 煤质技术, 2013(6): 1-4.
MA Kefu, LIU Wenli. Study on properties of semi-coke from lignite pyrolysis [J]. Coal Quality Technology, 2013(6): 1-4.
- [22] 罗鸣, 张建民, 高梅杉. 煤与天然气的高温共热解研究[J]. 煤炭科学技术, 2006, 34(5): 56-60.
LUO Ming, ZHANG Jianmin, GAO Meishan. Research on co-pyrolysis behavior of coal and natural gas [J]. Coal Science and Technology, 2006, 34(5): 56-60.
- [23] Hong W. Ash Formation during pulverized coal combustion and gasification at pressure[D]. Newcastle: University of Newcastle, 2000.

(责任编辑 马昕红)

(上接第 20 页)

- [9] Niu Y, Liu Y, Tan H, et al. Origination and formation of NH_4Cl in biomass-fired furnace[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 262-266.
- [10] Thy P, Jenkins B M, Grundvig S, et al. High tempera-

ture elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes [J]. Fuel, 2006, 85 (5/6): 783-795.

(责任编辑 马昕红)