

# 生物质成型燃料热解过程无机组分的析出特性

桑会英<sup>1</sup>, 杨伟<sup>1</sup>, 朱有健<sup>2</sup>, 成伟<sup>1</sup>, 杨海平<sup>1</sup>, 邵敬爱<sup>1</sup>, 陈汉平<sup>1</sup>

(1. 煤燃烧国家重点实验室(华中科技大学), 湖北省武汉市430074; 2. 郑州轻工业学院, 河南省郑州市450002)

**摘要:** 使用固定床管式反应器研究了3种生物质成型燃料棉秆、竹屑和砂光粉热解过程中无机组分Na、K、Ca、Mg、Cl、S的析出特性。研究发现, 生物质成型燃料中的S主要以有机态存在, 其分解析出发生在600℃以下; 成型后S的析出量在350℃时约减少16%, 但是温度升高以后, 成型过程对S的析出量影响不大。Cl的析出集中发生在中低温度段, 主要是水溶态Cl发生反应而析出; 相比棉秆生物质原样, 成型以后Cl的释放量有所减少。燃料本身特性的不同导致碱金属Na与K的析出特性显著不同, 并且棉秆成型后Na与K的析出率增大, 低温下(< 550℃) Ca和Mg的析出量变化不大, 高温下(> 550℃) 析出率增长大约10%。

## 0引言

生物质成型后其体积缩小约6~8倍, 密度可提高

至1.1~1.4g/cm<sup>3</sup>

, 更易于储运, 而且燃烧性能平均提高20%。成型燃料可替代煤等化石燃料应用于制热、发电、制备化学品及气体和液体燃料等, 是目前生物质能开发利用的主要发展方向之一。截至2010年, 中国农业废弃物成型燃料的产量已达到了3×10<sup>6</sup>t, 预计到2020年产量可增至5×10<sup>7</sup>t, 具有广阔的市场前景。

但是生物质成型燃料(尤其是农业废弃物成型燃料)在热转化过程中会引起积灰结渣、高温腐蚀、颗粒物排放等灰分问题, 不仅影响设备的运行与寿命, 并且污染环境, 威胁人体健康。以往的研究表明这主要与生物质中的无机组分, 尤其是Na、K、Ca、Mg、Cl、S等无机组分在受热状态下的析出转化相关。热解不仅是一个单独的热转化过程, 而且是燃烧和气化过程所必需的初始阶段, 无机组分在热解过程的迁移转化在很大程度上影响后续的气化、燃烧过程。因此, 研究生物质成型燃料在热解过程中无机组分的迁移转化显得尤为重要。

成型燃料热解过程中挥发分会在原料挤压层间析出, 因此挥发分完全析出温度与原样相比提高100~250℃。可见, 成型过程使生物质中挥发分的析出速率变慢, 挥发分与焦炭有更长的接触时间, 这显著影响着无机组分的析出, 然而相关的研究目前较少。Bi äsing等研究了800℃下芒草、稻草和木屑成型燃料在气化过程中粒径对于无机组分析出特性的影响, 发现粒径越大KCl和NaCl的析出量越大, 而HCl和H<sub>2</sub>S的析出量则变小。Davidsson等通过改变原料白桦木的质量, 探究了快速热解过程中碱金属K和Na析出量的变化, 结果表明, 在固定床热解过程中原料量少时有利于碱金属的析出。Fagerström等发现燃烧温度在700~1000℃时, 木材和稻草成型燃料燃烧过程中K的析出量变化不大。

可以看出, 成型燃料裂解过程无机组分析出与原料特性关系紧密。而且由于挥发分与焦炭的接触时间增强, 二者气固交互作用影响更为显著。不同赋存形态的无机组分与焦炭之间的二次反应使得无机组分的析出特性发生显著变化。然而目前的研究多集中于粉末状的生物质原料, 生物质成型燃料无机组分的析出特性目前还尚不清晰。鉴于此, 本文针对几种典型生物质成型燃料研究其热解过程中K、Na、Ca、Mg以及S和Cl的析出特性, 研究成果可为生物质成型燃料的清洁高效利用提供参考。

## 1实验部分

### 1.1实验样品

实验选取棉秆、竹屑、砂光粉3种原料。棉秆和竹屑均收集于湖北鄂州农村地区, 砂光粉为一种木材加工废弃物, 收集于鄂州当地木材加工厂。原料首先破碎使得粒径小于180μm, 之后使用环膜腔型成型设备进行压缩制得成型燃料, 成型过程温度控制在110~130℃之间。其工业分析及元素分析见表1。

**表 1 成型燃料的元素分析和工业分析**

**Tab. 1 Proximate and ultimate analysis of biomass pellets %**

| 样品  | 工业分析(ad) |       |       |       | 元素分析(ad) |       |      |      |                |
|-----|----------|-------|-------|-------|----------|-------|------|------|----------------|
|     | 水分       | 挥发分   | 灰分    | 固定碳   | N        | C     | H    | S    | O <sup>#</sup> |
| 棉秆  | 8.10     | 69.54 | 6.60  | 15.76 | 0.99     | 45.29 | 5.95 | 0.19 | 32.88          |
| 竹屑  | 5.00     | 80.56 | 0.94  | 13.50 | 0.22     | 48.35 | 6.22 | 0.14 | 39.13          |
| 砂光粉 | 4.75     | 66.19 | 23.15 | 5.91  | 1.97     | 28.08 | 4.73 | 0.14 | 37.18          |

注: O<sup>#</sup>和固定碳—由差减法得到; ad—为空气干燥。

从表1中可以看出竹屑中挥发分含量最高(80.56%),棉秆次之(69.54%),砂光粉最低(66.19%)。

砂光粉中灰分高达23.15%,远高于棉秆(6.60%)和竹屑(0.94%)。砂光粉为旧木板抛光后得到的废木屑,存在较多的杂质如油漆和胶粉等造成其灰分含量高。表2显示的原料中高含量的Ca,证实了这一点。同时可以看到,砂光粉中的Mg含量也较高(34.89mg/g),而竹屑中的碱金属和碱土金属的含量均较低,三者的Cl含量相当(约0.8mg/g)。

**表 2 原料中几种元素的含量**

**Tab. 2 Concentration of some elements in the samples mg/g**

| 样品  | Na   | Mg    | K    | Ca    | Cl   |
|-----|------|-------|------|-------|------|
| 棉秆  | 0.88 | 2.91  | 8.10 | 12.46 | 0.84 |
| 竹屑  | 0.04 | 0.41  | 3.08 | 0.47  | 0.79 |
| 砂光粉 | 1.23 | 34.89 | 3.25 | 64.73 | 0.83 |

根据化学分馏法,利用去离子水、1mol/L的醋酸铵和1mol/L的盐酸,结合电感耦合等离子体质谱(ICP—MS),对原料中K、Na、Ca、Mg、S和Cl的不同赋存形态进行了测定。结果如图1所示,可以看出棉秆和竹屑中K和Na大部分以水溶态和有机态存在,这和曾志伟等的实验结果一致;而在砂光粉中这2种形态则偏少一些。Mg和Ca则较多的存在于酸溶性和难溶的物质中,尤其是在砂光粉中。

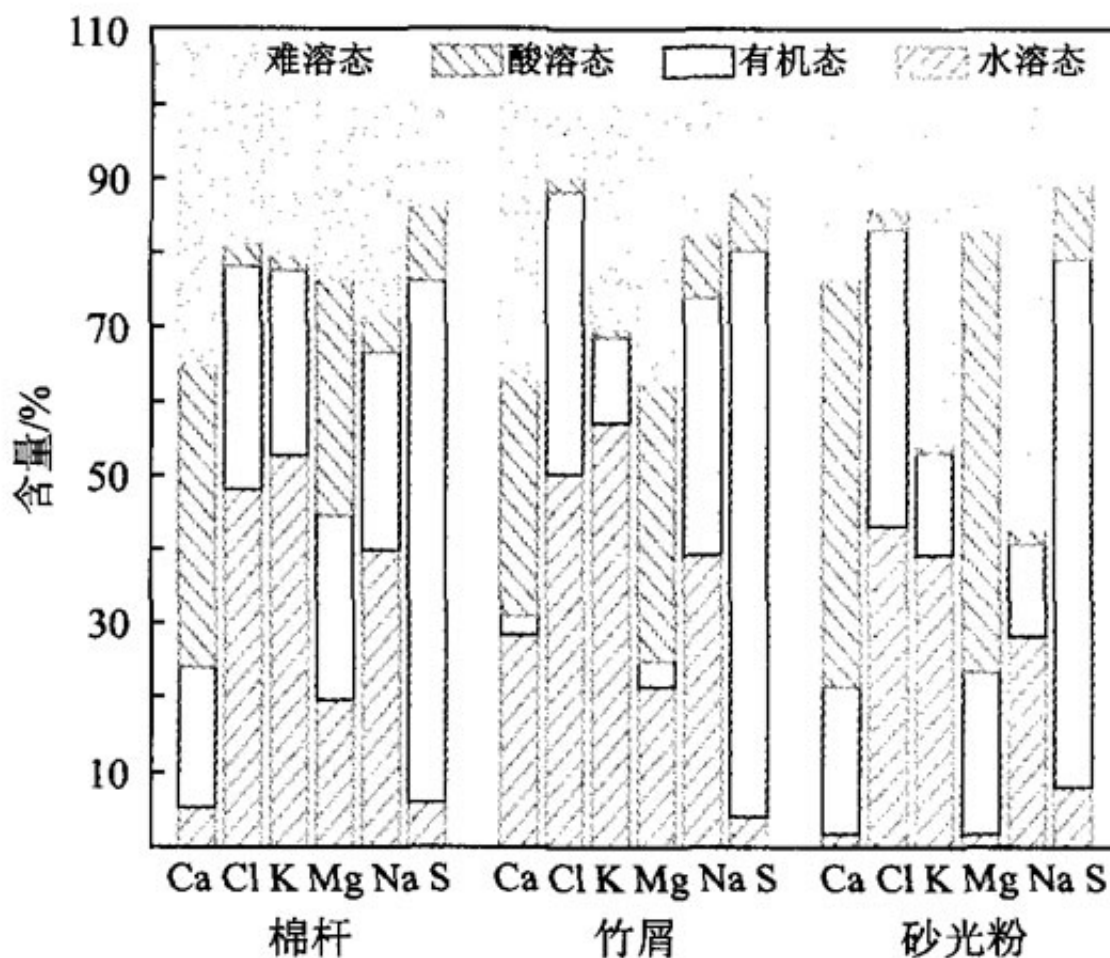


图 1 原料中所研究元素不同赋存形态的含量

Fig. 1 Spéciations of concerned elements in the samples

### 1.2 实验方法

采用固定床管式炉进行热解实验，实验装置主要由石英管反应器（内径46mm，长度1.2m，恒温段0.5m）、卧式电炉、控制装置和气路组成。热解温度为350-1050℃，间隔100℃。在电炉达到设定温度后，通入3L/min的氮气（纯度>99.99%）并保持10min，然后将两个装有约6g生物质成型燃料样品的刚玉瓷舟迅速送入电炉的恒温区，反应20min后，在氮气气氛中冷却至室温。

将得到的焦炭称重并记录，然后磨碎，筛分，取粒径小于0.18mm的粉末放在干燥器中备用。使用元素分析仪（Vari o Microcube元素分析仪，Elementar，Germany）测试裂解后焦炭中S含量。采用高温燃烧水解—离子色谱法（GB/T 30729—2014）测试焦炭中的Cl含量。

使用ICP-

MS检测焦炭和原样中AAE

Ms元素的含量，测试前对样品进行消解处理。将样品

置于HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

和HF（7mL：2mL：1mL）的消解液中，之后从室温升高到180℃，然后保温25min以消解完全。同时为了消除ICP-MS对高浓度离子的集体效应，消解完成以后，将所得溶液稀释至100mL，以达到仪器的检测限。

热解过程无机组分的析出率计算公式如下：

热解过程中元素的析出率 = (1 - 焦炭中的元素质量 / 原料中该元素的质量) × 100%

## 2 结果与讨论

### 2.1 S的析出规律

S元素在热解过程中的析出特性如图2所示。可以看出, S的析出主要发生在350~550 温度范围内。550 时, 棉秆、竹屑和砂光粉热解时有大量的S析出, 约占总S含量的70%。这主要因为3种生物质中S以有机硫为主, 而生物质主要以蛋白质、含硫氨基酸和硫脂质等热稳定性差的形式存在, 其在低温下易于发生热分解以气态含硫化合物(如 $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ 等)形式释放到气相中。

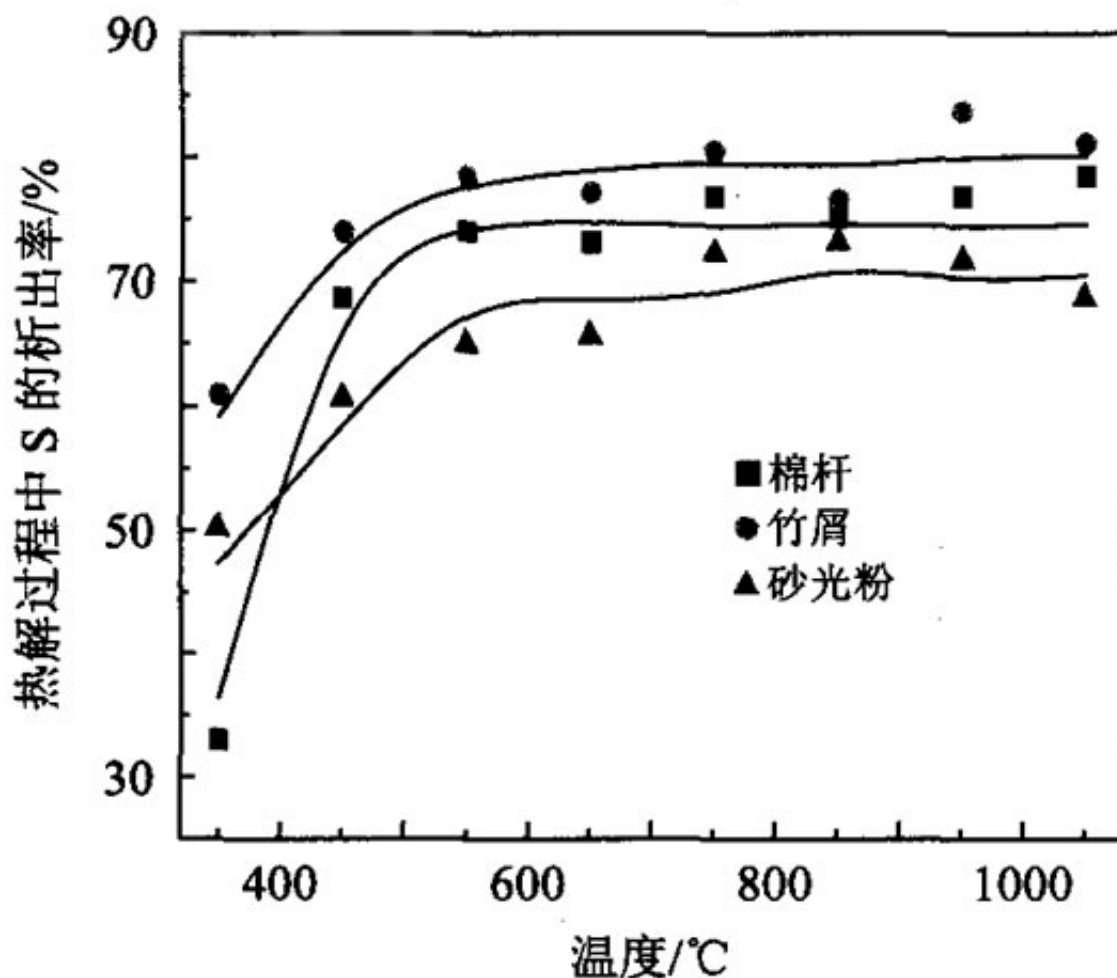


图 2 成型生物质燃料热解过程中 S 的析出特性

Fig. 2 Releasing characteristics of S during the biomass pellets pyrolysis process

随着温度的升高, S析出变缓, 在高温下无明显析出。研究表明在焦炭裂解过程中, S可以通过与焦炭中的未饱和活性位点或者取代焦炭表面的含氧基而固留在焦炭中; 此外部分低熔点硫酸盐(如 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 及 $\text{CaSO}_4$ )

) 在高温条件下也会发生分解释放出SO<sub>2</sub>。因此该部分S的析出应是二者综合作用的结果。

对比前期棉秆原料热解过程中S的析出特性的研究,发现热解温度为350 时,成型后S的析出量减少了约16%,之后随着温度的升高,S的析出量相当。

## 2.2 Cl的析出规律

3种生物质成型燃料在热解过程中Cl的析出特性如图3所示。在低温(350-450 ) Cl的析出量达到了35%~56%。由图1可知,3种原料中的Cl元素近一半以水溶态的形式存在。Simone等表明可溶性的碱金属氯化物可与羧基反应使得Cl在低温时以HCl的形式析出(其中M为碱金属):

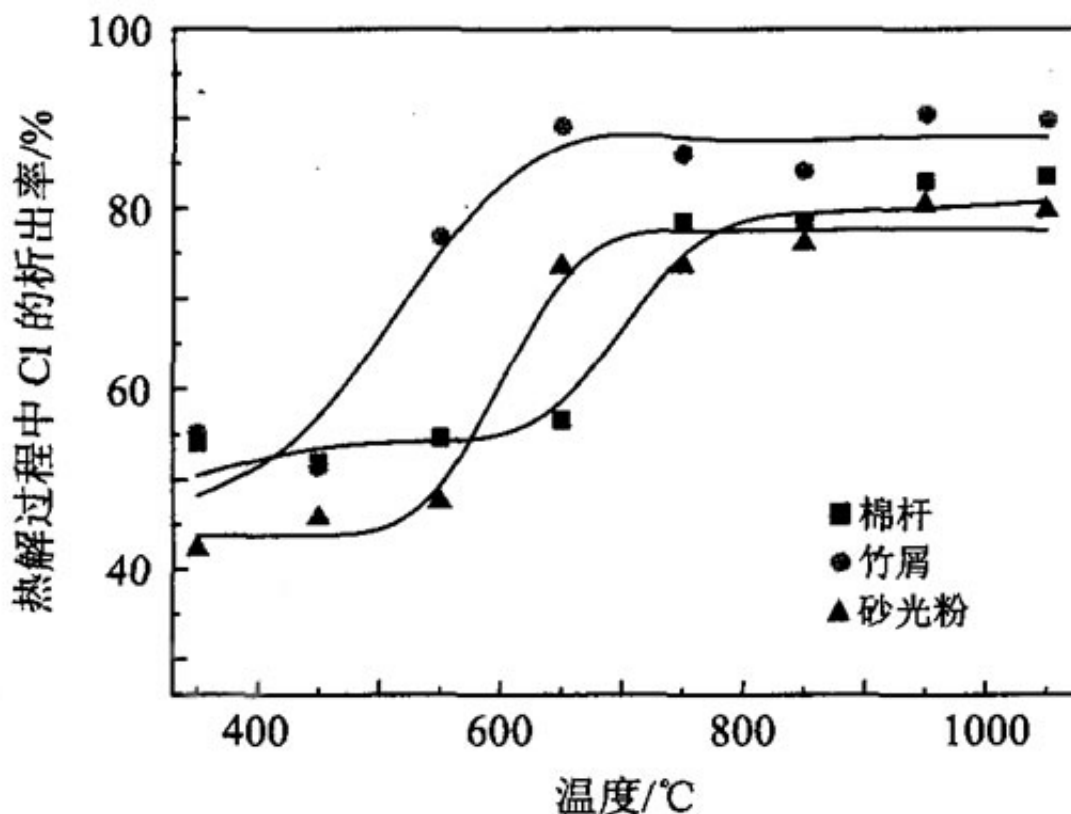


图 3 成型生物质燃料热解过程中 Cl 的析出特性

Fig. 3 Releasing characteristics of

Cl during the biomass pellets pyrolysis process

同时,低温热解时挥发分的脱除也会导致与碳基结合的有机Cl随挥发分的析出而析出。在350~650 时棉秆中Cl的析出量变化不大,稳定在55%左右,而砂光粉中析出的Cl则在350~550 保持在约45%。与前期生物质原样裂解相比Cl的析出量有所降低,其原因可能是由于成型后挥发分析出受阻造成有机态的Cl析出缓慢。在750 时,3种燃料中的Cl大量析出,析出量分别为77%、88%和79%。随着温度的进一步升高,析出量趋于平缓。高温时,Cl主要以KCl、NaCl形式析出。

## 2.3 AAEMs的析出规律

### 2.3.1 K与Na的析出规律

碱金属元素K和Na在热解过程中的析出特性见图4和图5。由图4可知，生物质成型燃料特性显著影响其碱金属的析出。对于棉秆，K的析出主要发生在350 ~ 850 温度范围内。在850 时，K析出量达到了33%。Keown等发现低温热解产生的挥发分中的自由基可以与焦炭发生反应，促进有机态的碱金属与碱土金属的析出，并且对于碱金属的促进作用更加明显。两者的反应方程如下（C指碳基，M为碱金属，H为以H代表的自由基）：

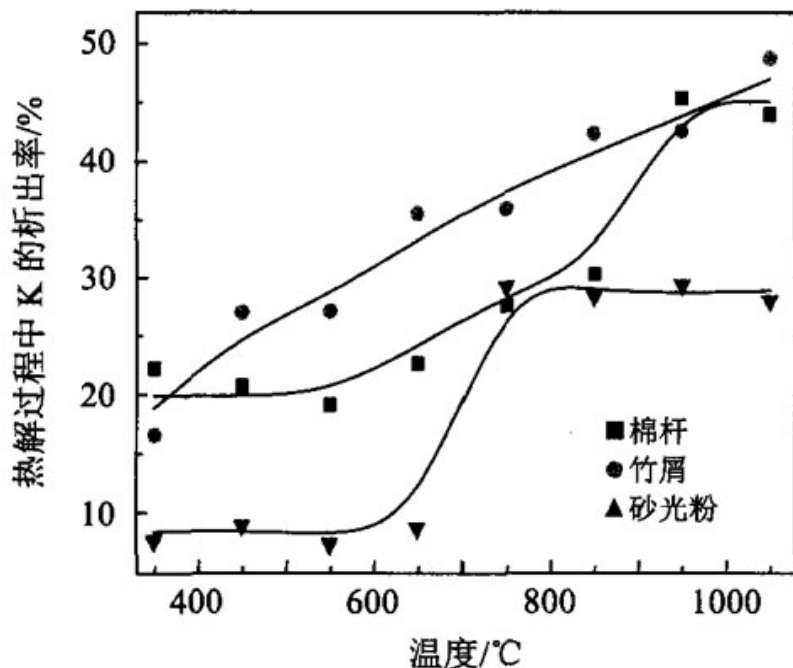


图 4 成型生物质燃料热解过程中 K 的析出特性

Fig. 4 Releasing characteristics of K during biomass pellets pyrolysis

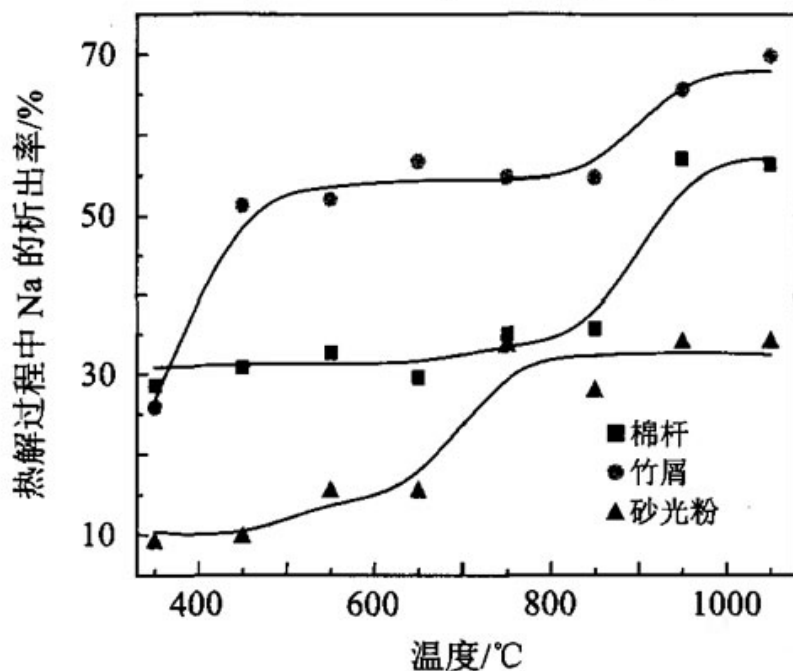


图 5 成型生物质热解过程中 Na 的析出特性

Fig. 5 Releasing characteristics of Na during biomass pellets pyrolysis



另一方面，低温下高挥发性的有机钾，如苯酚钾，可随挥发分一同析出。温度高于850 ℃时棉杆中K大量以KCl的形式析出（约45%）。

但是由图1可知，竹屑中有机K的含量并不高（约为9%），所以竹屑中析出的K应该主要是水溶性K（57%）与焦炭反应的结果。并且在整个温度范围内，竹屑中K的析出量随温度呈线性上升，可能是热解过程中产生的自由基含量较高导致的。Sathe等的结果也显示脱挥发分过程中产生的自由基决定了碱金属的整体析出速率。竹屑中K的析出整体高于棉杆和砂光粉，在1050 ℃时析出量为46.98%。而砂光粉中的K析出主要集中于650 ~ 850 ℃（850 ℃析出量为29%），850 ℃后K的析出量无明显变化。

同时，由图5可知，生物质成型燃料中的Na与K的析出规律有一定的相似性，但Na的析出量比K高。这主要是由于：1）Na与碳基的结合能力低于K，从而更容易析出；2）K的活性比Na高，更易与二氧化硅或硅酸盐结合而固留在焦炭中。

同时，与前期棉杆原样中的K和Na的研究结果相比，成型后K和Na的析出量有所增多。这主要是由于成型后，碱金属等无机组分与焦炭有更长的接触时间，使得碱金属与焦炭间交互作用更强造成碱金属的析出增多。

### 2.3.2 Mg与Ca的析出规律

图6、7为碱土金属Mg与Ca在热解过程中随温度的析出特性。由图6可知，生物质成型燃料在热解过程Mg的析出主要集中在450 ~ 750 ℃，棉杆和砂光粉的析出量约为45%，竹屑中Mg的析出量较少仅为15%。750 ℃后，Mg的析出量无明显变化。

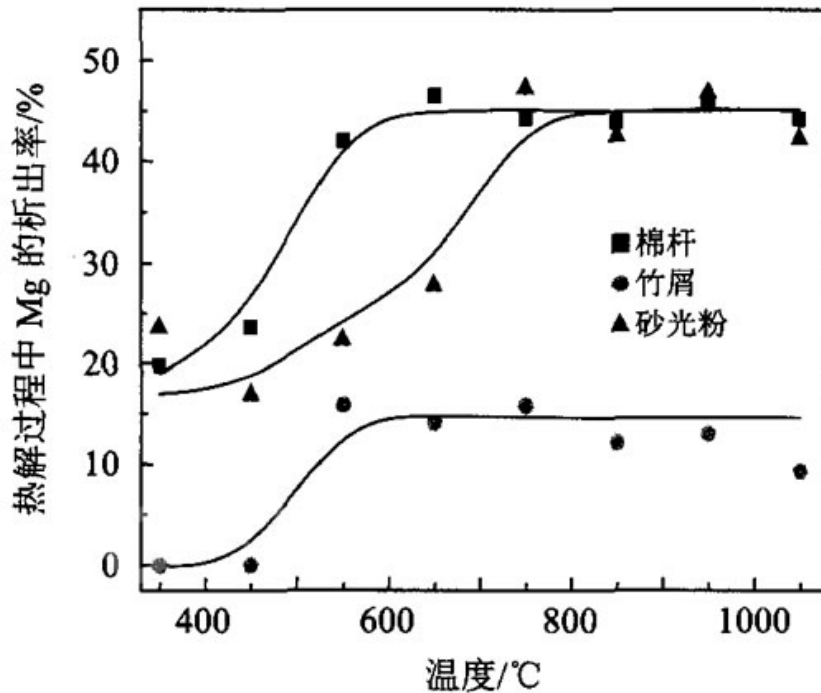


图 6 生物质成型燃料热解过程中 Mg 的析出特性

**Fig. 6 Releasing characteristics of Mg during biomass pellets pyrolysis**

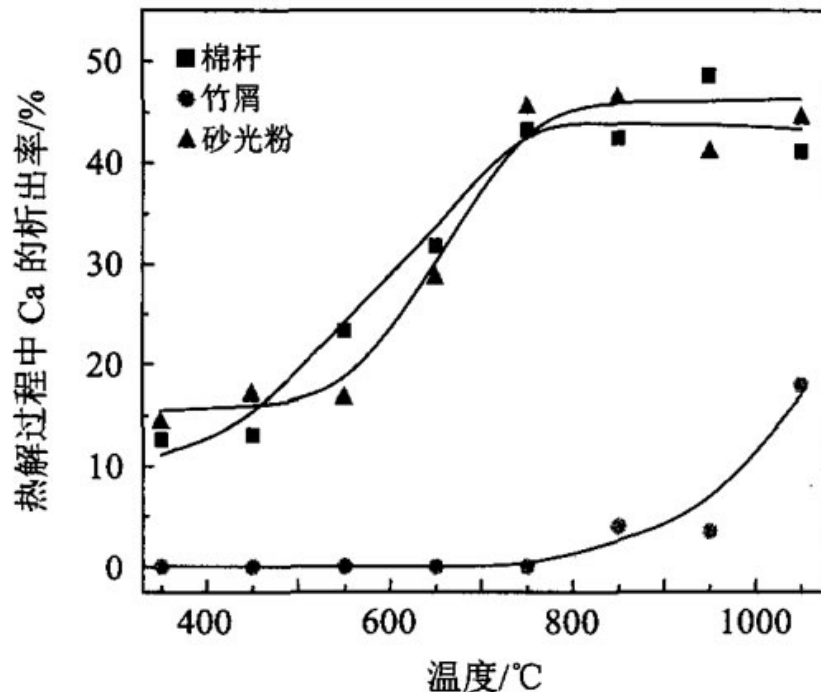


图 7 生物质成型燃料热解过程中 Ca 的析出特性

**Fig. 7 Releasing characteristics of Ca during biomass pellets pyrolysis**

由图7可以看出Ca和Mg的析出特性大致相似。但是，竹屑中Ca的析出主要集中在950~1050 的高温时，并且析出量较低（约16%）。而同样高温时棉秆和砂光粉中Ca的析出量在50%左右。从表1中可以看出Ca和Mg的有机态含量较低，因此热解过程中随挥发分析出量也较低；此外，二价的Ca和Mg相比于碱金属更难与自由基反应而释放出来。二者综合作用造成Ca和Mg的析出量较低。

对比前期棉秆原料热解析出结果可以发现成型后Ca和Mg的析出量在低温下（<550 ）并没有很大变化，而在高温下（>550 ）有10%左右的增加，这可能与前文所述成型对于碱金属析出的影响一致。

### 3结论

本文主要对竹屑、棉秆和砂光粉3种成型燃料快速热解过程中的无机元素Na、K、Ca、Mg、S、Cl析出特性进行了初步的研究，主要结论可归纳如下：

1) 所研究生物质成型燃料中S的析出主要发生在550 左右。并且与未成型的棉秆相比，成型以后，在350 时S的析出量减少了约16%，随温度的升高，析出量相当。低温下Cl的析出量变化不大，棉秆、竹屑和砂光粉分别在650、450和550 时，析出的Cl分别为59%、57%和49%，之后温度升高200 的过程中Cl大量析出，最终分别达到了77%、88%和79%。

2) Na与K的析出规律有一定的相似性，在850 以下主要是有机态的析出，在850 以上时析出量明显增大，主要为碱金属氯化物的析出，并且Na的析出量要高于K的析出量。与原样相比，Na、和K的析出量有所增加。

3) 棉秆和砂光粉中的Ca和Mg的析出特性相似，竹屑中的Mg的析出温度（450~650 ）及析出量较低，而Ca的析出温度较高（950~1050 ）。与碱金属相比，Ca和Mg析出较少，主要以稳定化合物的形式存在于焦炭中。此外，相对于棉秆生物质原样，成型后碱土金属Ca和Mg的析出量在高温下（>550 ）增加。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/134820.html>