

生物质灰对煤-生物质混焦气化特性影响的实验研究

杨 新¹, 陈鸿伟¹, 赵振虎²

(1. 华北电力大学能源动力与机械工程学院, 保定 071003; 2. 天津能源投资集团科技有限公司, 天津 300204)

摘 要: 在自行设计搭建的气化实验装置上对稻灰和松灰2种生物质灰样对煤焦气化特性的影响进行实验,并对酸洗、水洗脱灰方式对生物质-煤混焦气化特性的影响进行研究。研究发现,松灰和稻灰对煤焦气化反应均有较好的催化作用,松灰催化的平均气化速率是稻灰催化的1.85倍;生物质酸洗脱灰后,煤-生物质焦的混焦气化特性出现一定程度的劣化,松木屑酸洗脱灰后混合焦样平均气化速率相对原值降低47.58%;稻秆水洗脱灰后的混合焦样平均气化速率相对原值降低46.65%,但松木屑水洗脱灰后的混合焦样平均气化速率相对原值增加29.21%。

关键词: 生物质; 灰; 煤焦; 催化; 气化反应; 脱灰

中图分类号: TQ546.4

文献标识码: A

0 引 言

为有效控制煤炭等化石能源燃烧过程中温室气体的排放,国内外学者提出洁净煤利用技术^[1,2],并逐渐成为我国今后煤炭清洁利用的主流方向之一。气化技术作为其中一项关键技术,在行业内受到越来越多的重视^[3],其目的是将煤转化为燃气或其他气态化的工业原料后再进行利用。随着化石能源的消耗,未来能源结构将面临变革,可再生能源比例将进一步增大。生物质能作为一种可再生能源,在我国储量十分丰富,且具有低污染、成分适于气化等特点^[4],成为我国能源转型利用研究的重点。但生物质能单独气化时存在流动不稳定、产气品质低等不足。

将生物质与煤共同进行气化,可在一定程度上达到二者优势互补和缺点相消的效果。在保证2种能源已有气化特性优势的同时,由于生物质中含有多种矿物质,尤其是Ca、K、Na、Mg等碱金属元素,会对气化反应产生催化作用,从而提高其气化效率和产物质量。对此,张媛等^[5]研究发现相比单独煤焦的气化,混合焦样(烟煤加秸秆)的反应活化能明显降低,气化效率显著提高;文

献[6]对柳枝稷与煤焦在CO₂气氛下的气化特性进行实验,发现该种生物质可对煤焦气化起到催化作用。

本文分别以生物质(稻秆和松木屑)和大同烟煤作为研究对象,在CO₂气氛下进行生物质灰与煤焦、生物质-煤混焦的气化实验,分析其对气化特性的影响,研究生物质灰中矿物质在气化过程中的作用,探讨是否存在促进催化作用,为煤与生物质的共气化提供指导,为寻找廉价催化剂提供参考。

1 实验装置与方法

1.1 实验装置

自行设计搭建的实验装置如图1所示,该装置包括供气、加热、反应和信号监测4部分。气源部分包括CO₂气瓶、控制阀、流量计等,用于保证反应时的CO₂气氛;加热部分为一竖式加热炉及配套的热电偶、温度控制仪等,用于提供和调整反应所需温度;反应部分包括石英管、坩埚(吊线),为气化反应的发生区域;信号输出部分包括电子天平和计算机,用于检测、输出和记录气化实验过程中质量变化信号。

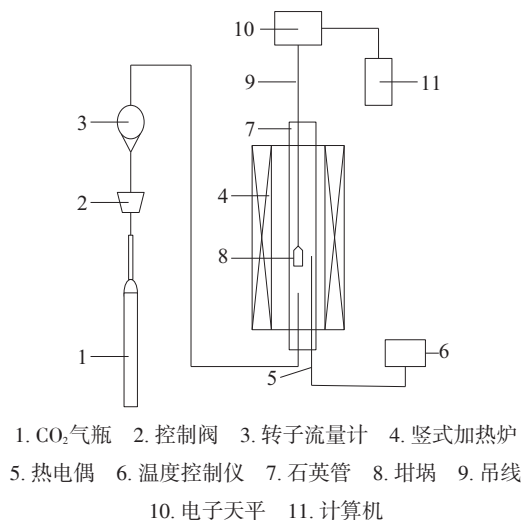


图1 实验装置图

Fig. 1 Figure of experiment device

表1 3种样品的工业分析与元素分析

Table 1 Industrial analysis and elemental analysis of three samples

样品	工业分析/%,ar				元素分析/%,ar				
	<i>M</i>	<i>A</i>	<i>V</i>	<i>FC</i>	[C]	[H]	[O]	[N]	[S]
大同烟煤	5.85	25.0	25.85	43.30	52.30	3.80	38.60	1.10	0.70
稻秆	5.62	8.91	68.32	17.15	41.34	5.64	51.52	1.32	0.18
松木屑	6.00	0.40	76.10	17.50	51.00	6.00	42.90	0.08	0.01

表2 2种生物质灰分的主要灰成分分析(%)

Table 2 Composition analysis of two biomass ash(%)

项目	[SiO ₂]	[K ₂ O]	[Na ₂ O]	[CaO]	[MgO]	[Fe ₂ O ₃]	[Al ₂ O ₃]	[TiO ₂]
稻秆	75.85	9.38	1.04	5.20	1.59	0.51	0.23	0.02
松木	18.74	2.56	0.53	37.11	11.77	3.51	6.76	0.19

1.3 评价指标

为便于对实验结果统一评价,特引入气化完成率 S 和平均气化速度 V 来对比来评价焦样反应性能的优劣。

气化完成率 S 由式(1)得出:

$$S = \frac{\Delta m_t}{m_0(1 - A_{\text{ash}})} \quad (1)$$

式中, Δm_t ——零时刻到 t 时刻样品的减少量, g; m_0 ——参与反应的初始样品质量, g; A_{ash} ——实验样品反应完全后剩下的灰分质量分数, %。

平均气化率 \bar{V} [8]表征焦样与气化剂的整体气化反应性能,一般选取气化完成率 S 从 0.2~0.8 时的平均完成率来表示焦样的气化性能。

比气化速率 V 的定义公式为:

$$V = \frac{dS}{dt}(1 - S)^{-1} \quad (2)$$

对其在 S 从 0.2~0.8 区间内进行积分,可得平均比气化速率:

$$\bar{V} = \frac{\ln \frac{1 - 0.2}{1 - 0.8}}{\Delta t} = \frac{\ln 4}{\Delta t} \quad (3)$$

式中, Δt ——气化完成率为 0.2~0.8 所对应的反应时间, min。

2 实验结果与分析

2.1 灰种影响

为研究不同种类生物质灰对煤焦气化特性的影响,选用稻灰和松灰分别与煤焦按照 1:1 的质量比例混合后在 850 ℃下进行气化反应。另选用石英

1.2 实验方法与样品

开启竖式加热炉,通过温度控制仪设定反应所需温度,恒温 120 min;提前开启 CO₂控制阀门,通入 CO₂进行吹扫;将实验样品称重后均匀放置于坩埚中,由吊线悬挂在电热炉的石英管中进行气化反应,电子天平通过吊线对悬吊部分实时称重并将数据传输至电脑进行储存。

实验所用 3 种样品的参数如表 1 所示。气化实验前需先对 3 种样品进行制焦,制焦完成后研磨、筛分,根据不同粒径范围将半焦样品分类密封保存,便于实验时使用。生物质灰制备过程参照 GBT 212—2008 [7]快速灰化法 B 的制灰流程,采用将原生生物质在 750 ℃马弗炉中恒温 40 min 的方式制得。其部分灰成分分析见表 2。

砂作为惰性催化剂与煤焦进行对比气化实验,以排除煤焦气化反应时扩散作用对生物质灰催化效果的影响^[9]。不同灰种对焦样气化特性和平均气化速率的影响如图2所示,并由式(3)计算3种气化实验时的平均气化速率分别为0.1073(稻灰)、0.1980(松灰)、0.0386(石英砂)。

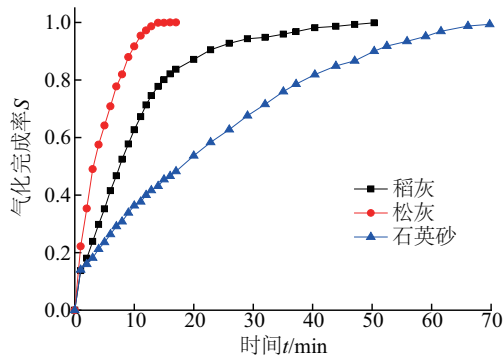


图2 850 °C下不同灰种对焦样气化特性的影响

Fig. 2 Influence of different kind of ash sample on coal char gasification characteristics at 850 °C

由图2和各平均气化速率的比较可看出,相对于惰性的石英砂,松灰和稻灰对煤焦气化反应均有较好的催化作用,且松灰的催化效果明显优于稻灰,如稻灰、松灰催化时煤焦平均气化速率比石英砂催化时分别高出1.78倍和4.12倍,松灰催化时煤焦平均气化速率比稻灰催化时高出1.85倍。2种生物质灰催化作用出现差别原因是稻灰中含有的对气化反应有催化效果的矿物质主要是 K_2O 、 Na_2O ,而松灰中该类矿物质则主要是 CaO 、 MgO 。 K_2O 、 Na_2O 等熔点通常较低,且 K^+ 、 Na^+ 的离子势较低,易与焦样中其他氧化物反应,生成熔点较低的共融体,破坏灰中的多聚物质,降低熔融温度^[10,11]。因此稻灰易在颗粒表面形成熔融^[12],粘结成大颗粒,影响稻灰的催化活性,严重时阻塞催化气体的扩散,降低对煤焦气化反应的催化作用;而松灰中的 Ca 、 Mg 元素不易挥发,熔点均在2500 °C以上,其氧化物的粘性较差,故松灰能够较好地发挥其催化作用,提高气化活性。这与肖蕊蕊等^[13]、付鹏等^[14]研究发现的2种生物质灰的不同结构形式特征相吻合,其特征为稻灰较密实,松灰呈疏松状态。

2.2 灰量影响

实验时,分别将生物质灰(稻灰、松灰)与煤焦

按1:3、1:1、3:1的质量比例进行混合后,在850 °C的工况下进行气化反应,其气化完成率随时间的变化关系如图3、图4所示。

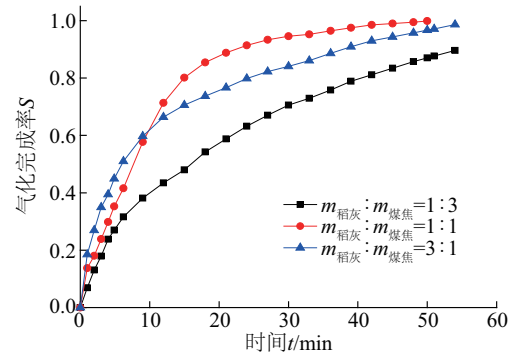


图3 850 °C时不同稻灰量对煤焦气化特性的影响

Fig. 3 Influence of different rice ash content on coal char gasification characteristics at 850 °C

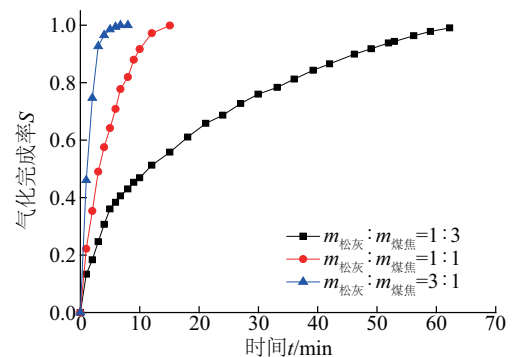


图4 850 °C时不同松灰量对煤焦气化特性的影响

Fig. 4 Influence of different pine ash content on coal char gasification characteristics at 850 °C

由图3可知,气化阶段前期,随着稻灰所占比例的增大,煤焦气化特性次提高;随着气化的进行, $m_{\text{稻灰}}:m_{\text{煤焦}}=1:1$ 的焦样气化完成率高于 $m_{\text{稻灰}}:m_{\text{煤焦}}=3:1$ 的焦样,即气化特性较优。出现该种现象原因是:在850 °C时,稻灰中的 K 、 Na 等部分开始挥发,且稻灰所占比例的增大,会阻碍气化剂向煤焦的扩散,影响产物的及时析出。而在反应初期,稻灰中 K 、 Na 等逃逸较少,此时灰的催化作用超过对扩散的阻塞,此时, $m_{\text{稻灰}}:m_{\text{煤焦}}=3:1$ 的焦样气化特性比 $m_{\text{稻灰}}:m_{\text{煤焦}}=1:1$ 的焦样气化特性强;随着 K 、 Na 的逐渐挥发,阻塞的影响越来越明显, $m_{\text{稻灰}}:m_{\text{煤焦}}=3:1$ 的焦样反应性能逐步下降,低于同样条件下的 $m_{\text{稻灰}}:m_{\text{煤焦}}=1:1$ 的焦样反应活性,造成 $m_{\text{稻灰}}:m_{\text{煤焦}}=3:1$ 的焦样气化特性在反应后期比 $m_{\text{稻灰}}:m_{\text{煤焦}}=1:1$ 的焦样气化特性差。

由图 4 可看出,在 850 ℃下,焦样气化特性均随着松灰所占比例的增大而显著提高。原因是松灰中 K、Na 元素含量较稻灰中明显偏低,而 Ca、Mg 等元素含量较高,在 850 ℃时,K、Na 元素析出比例减小,随着反应的进行,反应物中松灰的占比增加,矿物元素尤其是碱金属催化作用的催化作用一直增强,并超过松灰对扩散阻碍的影响,因此反应过程中在同一反应时刻灰分比例大的焦样气化完成率高。

2.3 脱灰影响

为进一步研究生物质灰分对煤-稻混焦气化特性的影响,特采用酸洗和水洗 2 种形式对样品进行脱灰处理。方法为将生物质原样与盐酸(或去离子水)进行搅拌混合,放置 24 h 脱灰后过滤,用去离子水冲洗至中性,烘干后的脱灰生物质原样在马弗炉中 750 ℃下隔绝空气热解 40 min,制取脱灰生物质焦(稻焦和松焦)。同样方法制取脱灰煤焦按煤焦-稻焦质量比例 1:1 混合,在 850 ℃下进行不同工况混焦的气化特性实验。

2.3.1 酸洗脱灰

酸洗脱灰采用 0.8 mol/L 的盐酸^[10]对生物质原样(稻屑、松屑)进行处理。混合焦样气化实验结果如图 5 和图 6 所示。图 5 和图 6 中,通过曲线 1 与 4、曲线 2 与 3 的比对可看出,经过酸洗脱灰后,相同时刻下,煤-生物质焦(稻焦、松焦)的混焦气化完成率降低,气化特性出现一定程度的劣化。以图 6 为例,相同煤焦处理方式下,松焦酸洗脱灰后的煤-松焦平均气化速率比松焦未酸洗脱灰的煤-松焦平均气化速率分别减小 47.58%和 41.73%。原因是

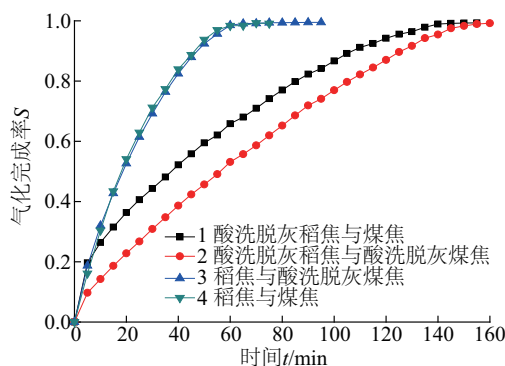


图 5 不同酸洗脱灰工况下煤-稻混焦的气化特性

Fig. 5 Gasification characteristics of coal-rice mixed char at different pickling deash conditions

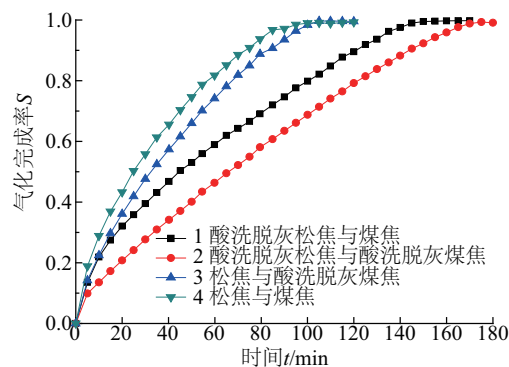


图 6 不同酸洗脱灰工况下煤-松混焦的气化特性

Fig. 6 Gasification characteristics of coal-pine mixed char at different pickling deash conditions

酸洗过程中,焦样(生物质焦、煤焦)中对气化反应具有促进催化作用的 K、Na、Ca、Mg 等矿质元素不同程度地被脱除掉,不利于气化反应的进行,气化反应速率明显降低。同时通过曲线 3 与 4、曲线 1 和 4 的综合比对,可明显看出,酸洗脱灰对生物质焦的气化活性影响程度大于酸洗脱灰对煤焦气化特性的影响,这说明煤-生物质混焦中的矿物质元素主要存在于生物质中,因此生物质酸洗脱灰处理对混焦的气化特性影响较大,降低了混合焦样的反应速率。

2.3.2 水洗脱灰影响

水洗脱灰采用去离子水对生物质原样(稻屑、松屑)进行处理。混合焦样气化实验结果如图 7、图 8。图 7 和图 8 中,通过曲线 1 与 4、曲线 2 与 3 的比对可看出,2 种生物质的水洗脱灰对混焦的影响不同:水洗对于稻焦的混合焦样气化特性会有所降低,计算可得稻焦脱灰后的混合焦样平均气化速

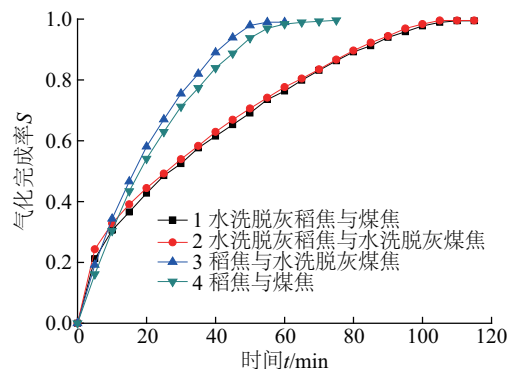


图 7 不同水洗脱灰工况下煤-稻混焦的气化特性

Fig. 7 Gasification characteristics of coal-rice mixed char at different water deashing conditions

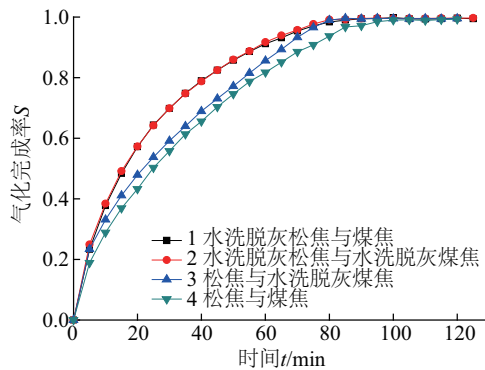


图8 不同水洗脱灰工况下煤-松混焦的气化特性

Fig. 8 Gasification characteristics of coal-pine mixed char at different water deashing conditions

率分别比未脱灰时减小 46.65%(煤焦)和 51.72%(水洗脱灰煤焦);但水洗对于松焦的混合焦样却相反,水洗后反应活性有所提高,计算可得松焦水洗脱灰后的混合焦样平均气化速率分别比未脱灰时相对增加 29.21%(煤焦)和 30.39%(水洗脱灰煤焦)。

造成该现象原因是水洗脱灰工序只会对 K、Na 等碱金属类矿物质(可催化气化反应进行)进行消除,但不会脱除 Ca、Mg 等碱土金属类矿物质^[15];因此水洗脱灰后易造成生物质焦中 K、Na 等碱金属浓度急剧下降,Ca、Mg 等碱土金属浓度相对升高^[16]。稻秆富含 K、Na 等碱金属,松木屑中 Ca、Mg 等碱土金属含量较高,故水洗脱灰减弱对煤-稻的气化催化效果,相对增强松-煤混焦的催化效果,从而影响混焦的气化特性,造成生物质水洗脱灰对气化特性的影响不同。

3 结 论

本文对稻灰和松灰 2 种生物质灰样对煤焦气化特性的影响进行试验,并对酸洗、水洗脱灰方式对生物质-煤混焦气化特性的影响进行研究,得出以下结论:

1) 稻灰和松灰对煤焦气化反应均有较好的催化作用。由于所含 K、Na、Ca、Mg 等矿质元素量不同,松灰的催化效果是稻灰催化时煤焦平均气化率的 1.85 倍。

2) 在本实验工况下,2 种生物质灰量对煤焦气化特性的影响不同; $m_{\text{稻灰}}:m_{\text{煤焦}}=1:1$ 的焦样气化特性较优;随着松灰所占比例的增大,煤焦气化特性逐渐改善。

3) 酸洗脱灰后,焦样中对催化起促进作用的矿质元素不同程度地被脱除,混合焦样气化特性出现一定程度的劣化。

4) 生物质水洗脱灰后,煤-稻混合焦样气化特性出现一定程度下降,其混合焦样平均气化速率降低 46.65%(与煤焦混合);但煤-松混焦的气化反应活性适当提高,其混合焦样平均气化速率增加 29.21%(与水洗脱灰煤焦混合)。

[参考文献]

- [1] 陈连军. 生物质热解与气化试验及其在燃煤电厂中的应用研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2008, 8—14.
- [1] Chen Lianjun. Biomass pyrolysis and gasification experiments and their application in coal-fired power plants[D]. Baoding: North China Electric Power University, 2008, 8—14.
- [2] 于广锁, 牛苗任, 梁钦锋, 等. 气流床水煤浆气化技术的应用现状及开发进展[J]. 煤化工, 2004, 32(3): 1—4.
- [2] Yu Guangsuo, Niu Miaoren, Liang Qinfeng, et al. Present application status and development trend of entrained flow gasification of coal water slurry[J]. Coal Chemical Industry, 2004, 32(3): 1—4.
- [3] 于涌年, 孙淑君, 李延龙. 展望 21 世纪中国洁净煤技术[J]. 洁净煤技术, 1999, 5(2): 5—8.
- [3] Yu Yongnian, Sun Shujun, Li Yanlong. Prospect of the clean coal technology in next century in China[J]. Clean Coal Technology, 1999, 5(2): 5—8.
- [4] 徐春霞, 徐振刚, 步学朋, 等. 生物质气化及生物质与煤共气化技术的研发与应用[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(2): 37—40.
- [4] Xu Chunxia, Xu Zhengang, Bu Xuepeng, et al. Simply analysis characteristics and treatment methods of the slime water[J]. Clean Coal Technology, 2008, 14(2): 37—40.
- [5] 张 媛, 张海亮, 蒋雪冬, 等. 烟煤与生物质秸秆共气化反应动力学研究[J]. 西安交通大学学报, 2011, 45(8): 123—128.
- [5] Zhang Yuan, Zhang Hailiang, Jiang Xuedong, et al. Reactivity and kinetics of bitumite and wheat straw blends during co-gasification[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2011, 45(8): 123—128.
- [6] Brown R C, Qin Liu, Norton G. Catalytic effects observed during the co-gasification of coal and switchgrass[J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 18:

- 499—506.
- [7] GBT 212—2008, 煤的工业分析方法[S].
- [7] GBT 212—2008, Industrial analysis method of coal[S].
- [8] Yang Haiping, Chen Hanping, Ju Fudong, et al. Influence of pyrolysis condition and coal type on gasification reactivity of coal char[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(2): 30—34.
- [9] Brown R C, Qin Liu, Norton G. Catalytic effects observed during the co-gasification of coal and switchgrass[J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 18: 499—506.
- [10] 张 浩. 基于灰成分的生物质结渣特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2010, 25—32.
- [10] Zhang Hao. Research of biomass slagging characteristics based on ash composition[D]. Ji'nan: Shandong University, 2010, 25—32.
- [11] 向银花, 王 洋, 张建民, 等. 煤焦气化过程中比表面积和孔容积变化规律及其影响因素研究[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(2): 108—112.
- [11] Xiang Yinhua, Wang Yang, Zhang Jianmin, et al. Study of structural properties and their affecting factors during gasification of chars[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(2): 108—112.
- [12] 米 铁, 陈汉平, 吴正舜, 等. 生物质灰化学特性的研究[J]. 太阳能学报, 2004, 25(2): 236—241.
- [12] Mi Tie, Chen Hanping, Wu Zhengshun, et al. Chemistry characteristic study on biomass ash[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2004, 25(2): 236—241.
- [13] 肖蕊蕊, 陈雪莉, 王辅臣, 等. 不同生物质灰的理化特性[J]. 太阳能学报, 2011, 32(3): 364—369.
- [13] Xiao Ruirui, Chen Xueli, Wang Fuchen, et al. Physicochemical properties of different biomass ash[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2011, 32(3): 364—369.
- [14] 付 鹏, 胡 松, 向 军, 等. 气化过程中谷壳颗粒空隙结构及分形特性的演化[J]. 农业工程学报, 2012, 28(13): 276—281.
- [14] Fu Peng, Hu Song, Xiang Jun, et al. Evolution of fractal structure and characteristics of chaff particles in gasification process[J]. Transaction of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(13): 276—281.
- [15] Deng Lei, Zhang Tao, Che Defu. Effect of water washing on fuel properties, pyrolysis and combustion characteristics and ash fusibility of biomass[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 712—720.
- [16] 徐晓光. 生物质燃烧过程积灰形成机理的实验研究[D]. 北京: 清华大学, 2009, 45—56.
- [16] Xu Xiaoguang. Experimental research on the formation mechanism of biomass combustion process of formation[D]. Beijing: Tsinghua University, 2009, 45—56.

EXPERIMENTAL RESEARCH ON EFFECT OF BIOMASS ASH ON COAL-BIOMASS MIXED CHAR GASIFICATION CHARACTERISTICS

Yang Xin¹, Chen Hongwei¹, Zhao Zhenhu²

(1. School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China;

2. Tianjin Energy Investment Group Technology Co., Ltd., Tianjin 300204, China)

Abstract: The gasification characteristics experiments of the influence of rice ash and pine ash on coal char gasification characteristics were carried on self-designed experimental device, and the effect of pickling deashing and water deashing on coal-biomass mixed char gasification characteristics were studied. It was found that pine ash and rice ash both have good catalytic effect on coal char gasification reaction, the average gasification rate of pine ash 1.857 times that of rice ash; after biomass being pickling deashed, coal-biomass mixing char gasification characteristics has a certain degree of deterioration, the average gasification rate of mixed char sample decreased by 47.58% after pine being acid-washed, and the average rate of mixed char sample after rice being acid-washed decreased by 46.65%, but that of the mixed char sample after pine being water-washed increased by 29.21% relatively.

Keywords: biomass; ash; coal tar; catalysis; gasification characteristics; deashing