

生物质型煤的制备及微观结构分析

杨凤玲¹, 韩海忠¹, 曹 希¹, 张培华², 李毓婷³, 程芳琴¹

(1. 山西大学 资源与环境工程研究所, 山西 太原 030006; 2. 平朔煤研石电厂, 山西 平朔 036800;

3. 国家环境保护煤炭废弃物资源化高效利用技术重点实验室, 山西 太原 030006)

摘要:为解决生物质刚性造成生物质型煤膨胀开裂的难题,利用微生物发酵技术处理生物质秸秆,将发酵改性后的生物质作为添加剂与粉煤按一定比例掺混,冷压成型制得生物质型煤。分析了生物质发酵改性前后形态、结构、发热量的变化,研究了发酵改性生物质对型煤强度、热稳定性的影响,确定生物质型煤最佳配比。结果表明:发酵改性后生物质质地密实,膨胀压缩性能得到改善,活化后大粒径为互相缠绕、团聚的丝状物,小粒径铺展效果较好,且具有包覆性;发酵使秸秆组织变得疏松,秸秆茎特有的 2230 cm^{-1} 红外峰值消失,有利于煤粒与生物质结合,避免了生物质具有刚性造成型煤膨胀开裂;改性前后发热量变化较小,为 0.07 kJ/g 。生物质型煤最佳配比为:煤炭80%,发酵生物质15%,膨润土5%;制得型煤的抗压强度达到 1.4 MPa ,落下强度高达98.65%,热稳定性达88.4%,工业分析符合DB 13/1055—2009《洁净型煤》要求。

关键词: 生物质; 发酵; 型煤; 微观结构

中图分类号: TD849; TQ536

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2015)01-0006-05

Preparation and microstructure analysis of biomass briquette

YANG Fengling¹, HAN Haizhong¹, CAO Xi¹, ZHANG Peihua², LI Yuting³, CHENG Fangqin¹

(1. Institute of Resources and Environment Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. Pingshuo Coal Gangue Power Plant, Shuozhou 036800, China; 3. State Environmental Protection Key Laboratory of Efficient Utilization Technology of Coal Waste Resources, Taiyuan 030006, China)

Abstract: In order to solve the problem of biomass briquette fracture due to biomass rigidity, the biomass straw was treated by microbial fermentation technology. The fermentation modified biomass was added to coal fines as additive in a certain ratio, the biomass molded coal samples were prepared with cold briquetting technology. The shape, structure, calorific value of biomass briquette were compared before and after modification. The influence of fermentation modified biomass on briquette strength and thermal stability was researched. The optimum addition of biomass was determined. The results showed that the texture of fermentation modified biomass was dense. The performance of expansion and compression was greatly improved. After activation, the large particle was filament which was strongly entwined, the small particle showed better extensibility and they also had coating property. The fermentation loosened the structure of biomass straw. The infrared peak at 2230 cm^{-1} which represented straw disappeared and the change of calorific value was only 0.07 kJ/g , so the modification was success. The optimum mass ratio was that, the coal was 80%, the modified biomass was 15%, the bentonite was 5%. The compressive strength, falling strength and thermal stability of briquette product was 1.4 MPa , 98.65% and 88.4%, which met the requirements of DB 13/1055—2009.

Key words: biomass; fermentation; briquette; microstructure

0 引 言

我国秸秆年产量高达80亿t, 秸秆堆放占用土

地, 焚烧浪费资源, 污染环境, 容易引发火灾^[1-7]。生物质型煤技术是利用粉煤热值高、燃烧持久性强, 而纯生物质型煤易燃、燃烧持久性差等特点, 将两者

收稿日期: 2014-10-15; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2015.01.002

基金项目: 山西省科技重大专项资助项目(MD2014-03); 国家科技惠民计划资助项目(2012GS140202)

作者简介: 杨凤玲(1964—), 女, 山西临猗人, 高级工程师, 从事洁净煤技术研究工作。通讯作者: 程芳琴, 教授。E-mail: cfangqin@163.com

引用格式: 杨凤玲, 韩海忠, 曹 希, 等. 生物质型煤的制备及微观结构分析[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(1): 6-10.

YANG Fengling, HAN Haizhong, CAO Xi, et al. Preparation and microstructure analysis of biomass briquette[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 6-10.

掺混,压缩成型,发挥其协同作用,实现减排 CO₂、SO₂,减少烟尘及 PM_{2.5},节约煤炭资源的多重效应^[1]。国外对生物质型煤的研究是将其炭化后与煤混合,黏结成型^[3-4];国内将生物质经物理或化学改性后使其具有一定黏结性,与煤成型,制得燃烧性能好的型煤^[3-4]。罗菊香等^[8]以改性稻壳为黏结剂制备生物质型煤,采用正交试验考查 NaOH 添加量、反应温度、时间和改性稻壳添加量对型煤抗压强度和落下强度的影响,认为改性稻壳添加量是关键影响因素,NaOH 添加量次之。李春桃等^[2]研究了 NaOH 溶液浓度、生物质种类对型煤机械强度的影响,认为采用质量分数 1%NaOH 溶液改性的稻草秸秆具有较好黏结性。程芳琴等^[9]、路广军等^[10]研究了无机物(MgO 和 MgCl₂)添加量对型煤机械强度、防水性能的影响,认为 MgO 和 MgCl₂可提高生物质型煤防水性。金会心等^[11]采用无黏结剂生物质高压成型制备型煤,制备过程需将生物质与煤粉碎至 1 mm 以下。物理法由于破碎能耗高,导致型煤中生物加入量受到限制;化学法改性加入的化工原料易

腐蚀型煤生产设备^[12-13]。微生物发酵改性生物质方法是通过加入有益微生物发酵的发酵剂,通过微生物代谢产生一系列酶的降解作用,将秸秆粗纤维中的纤维素、半纤维素和木质素等大分子碳水化合物降解为低分子的单糖或多糖,使其具有黏结性,同时克服了生物质的刚性,增加其在型煤中的加入量。鉴于此,笔者采用微生物发酵剂发酵改性生物质作型煤黏结剂,考察了生物质添加量对型煤机械性能的影响,采用扫描电子显微镜 SEM、红外光谱 IR、X 射线衍射分析 XRD 等仪器对生物质、型煤进行检测,探索发酵生物质型煤的成型机理,为生物质的利用提供理论依据。

1 试验条件

1.1 试验原料及仪器

粉煤取自山西阳泉煤,生物质为玉米秸秆经切割、粉碎等预处理后制备,发酵剂采用秸秆生物发酵剂,1 kg 发酵剂可以发酵生物质秸秆 1 t。粉煤与生物质的工业分析和元素分析见表 1。

表 1 粉煤与生物质的工业分析和元素分析

样品	工业分析/%					元素分析/%				低位发热量/ (kJ·g ⁻¹)
	M _{ad}	A _{ad}	V _{daf}	FC _{ad}	w(C _{ad})	w(H _{ad})	w(O _{ad})	w(N _{ad})	w(S _{ad})	
粉煤	1.90	26.62	10.80	63.76	62.23	2.56	4.78	0.93	0.98	23.04
生物质	1.23	9.58	66.53	22.66	51.98	6.34	46.72	0.97	0.45	17.57

试验仪器及相应参数如下:

QM-3SP2 型行星式球磨机最小研磨粒度/μm	0.1
Y-1 型液压成型机成型压力/MPa	0~60
XY-01 型抗压强度测试仪抗压强度/MPa	0~6
TM3000 型电子显微镜/倍	15~30000
CT5000A 型热值测试仪热值/(kJ·g ⁻¹)	1.6~32
D8ADVANCE 型 X 射线衍射角度/(°)	-10~155
HCT2 型热重差热分析仪热失重/mg	1~200
Frontier 型红外光谱波数/cm ⁻¹	400~4000

1.2 试验方法

1) 生物质改性发酵。称取 300 g 生物质与 5 g 发酵剂混合均匀,加入 300 mL 自来水并混合均匀,将其盛入密闭容器内,置入 20 °C 恒温培养箱中发酵培养 7 d;发酵改性完成后,发酵生物质自然干燥后用作型煤原料或将其粉碎用 NaOH 活化作为黏结剂。

2) 生物质型煤制备。将粉煤干燥、粉碎、研磨过筛,粒度控制在 3 mm 左右。生物质干燥、粉

碎至 3 cm 以下备用。取发酵前后的生物质作为型煤添加剂制作型煤,生物质添加量分别为型煤总质量的 0、5%、10%、15%、20%、30%、40%,膨润土添加量为 5%,搅拌均匀。添加固体原料质量 10%的水作为型煤湿润剂。

将混合物料放入自行设计的成型装置内,在 30 MPa 压力下压制成型,然后在 105~110 °C 烘箱中干燥 1 h。将干燥后的型煤样品取出冷却至室温进行测试。制得的型煤规格为圆柱形(φ45 mm×25 mm),湿球质量 25~30 g,干球质量 20~25 g。

3) 生物质型煤测试。按照 MT/T 748—2007《工业型煤冷压强度测定方法》测定型煤抗压强度,按照 MT/T 924—2004《工业型煤热稳定性测定方法》测定型煤热稳定性,按照 MT/T 925—2004《工业型煤落下强度测定方法》测定型煤落下强度。

2 发酵改性对生物质的影响

2.1 生物质发酵前后形态变化

2.1.1 生物质发酵前后外形变化

将生物质粉碎、发酵,再将发酵生物质粉碎,其形态变化如图1所示。

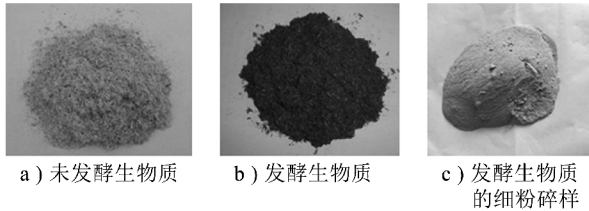


图1 生物质发酵前后的外形变化

由图1可知,生物质粉碎后质地蓬松,表现出明显的机械剪应力作用后的形态,可压缩性能差,具有刚性。发酵改性后生物质质地密实,膨胀压缩性能明显改善,具有较好的可磨性,粉碎后粒度较小,为0.088~0.425 mm。

2.1.2 发酵生物质不同粒度的活化形态变化

发酵改性后生物质粉碎至不同粒度后采用NaOH活化,利用显微镜观察其形态变化,结果如图2所示。由图2可知,0.125~0.425 mm 生物质为互相缠绕、团聚的丝状物。随着粒度的减小,丝状物不断减少,出现铺展效果较好的块或片。粒度为0.105和0.088 mm 时,生物质铺展效果较好,说明该黏结剂不仅具有较好的浸润性,还具有较好的成团包覆性。

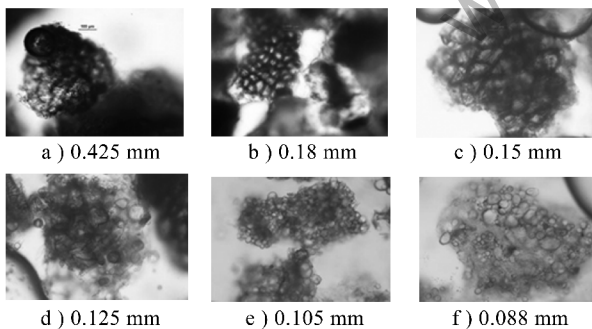


图2 NaOH 改性活化发酵生物质的 SEM 图

2.1.3 生物质发酵前后在型煤中的形态变化

将发酵前后的生物质制成型煤,并对型煤中生物质形貌进行观察,发酵前后生物质的 SEM 如图3所示。

由图3可知,未发酵改性的生物质较改性生物质结构完整,呈纤维束状,且表面光滑,分布均匀,个体结构紧密;发酵改性后的生物质表面出现

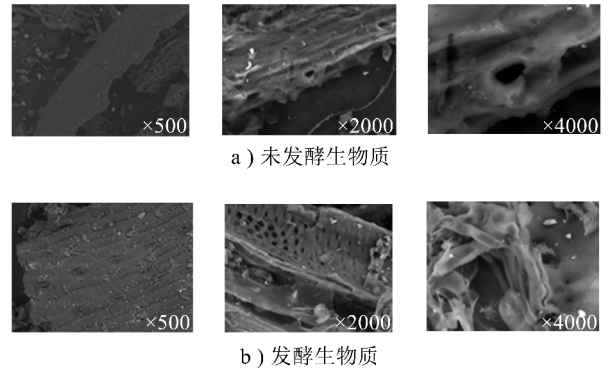


图3 型煤中生物质发酵前后的 SEM 图

许多网状结构的空隙和裂纹,蓬松类海绵状物质减少,纤维变软,表面呈现出明显的沟壑与细纤维化现象,外形颗粒小于未发酵生物质。说明改性生物质具有条状交联组织,在型煤中具有黏结与拉伸作用^[14]。生物质发酵使纤维表面产生空隙,形成孔洞,但仍有较明显的纤维结构,这是由于发酵过程中秸秆中的果胶、半纤维素、角质层等水解变成可溶性物质溶解在水中,形成许多孔洞,使秸秆组织变得疏松,粗糙,有利于与煤粒、生物质结合,避免了生物质具有刚性造成型煤膨胀开裂。

2.2 生物质发酵前后结构变化

2.2.1 生物质发酵前后基因变化

将发酵和未发酵的玉米秸秆破碎、筛分,由于茎、叶、秸秆芯结构不同,导致生物质破碎后粒度组成不同。发酵前后生物质不同粒度的红外光谱分析如图4所示。

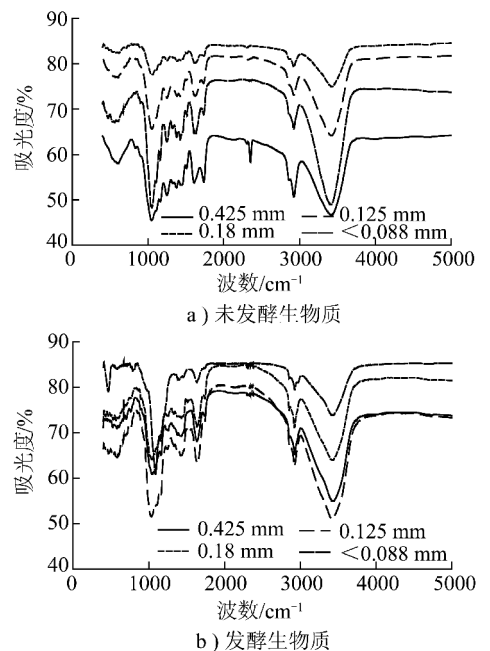


图4 生物质发酵前后红外光谱分析

由图4可知,发酵前后生物质不同粒度的红外光谱表现出相似的红外特征^[5],主要特征峰为纤维素、半纤维素、木质素的所有特征振动,吸光度和峰宽度不同表示其相对量发生变化。2230 cm^{-1} 处峰值是秸秆茎特有的,生物质发酵后消失,发酵后产物也具有相似官能团,但1000 cm^{-1} 左右吸收峰强度增加,峰变宽。3414 cm^{-1} 为—OH伸缩振动,2880~2990 cm^{-1} 双肩峰是—CH₃及≡CH基团中的对称伸缩振动。2110~2130 cm^{-1} 为NH₃伸缩振动区,1731 cm^{-1} 为羧酸酯类化合物及酮类化合物中的伸缩振动,以1641 cm^{-1} 为中心的宽吸收带为水分子。1510 cm^{-1} 处为苯环中的环伸缩振动,1450 cm^{-1} 为CH₂基团的剪式变形振动及—CH₃基团不对称变形振动,1425 cm^{-1} 为C=C或C=O相连的变形振动及无机酸和R—COOH的吸收。1315~1330 cm^{-1} 为碳水化合物中—OH基的变形振动,1230~1250 cm^{-1} 为酚类中C—O伸缩振动,1150~1160 cm^{-1} 为C—O—C醚键非对称伸缩振动、氨基酸伸缩振动。1060~1100 cm^{-1} 为Si—O伸缩振动,890~900 cm^{-1} 处吸收峰是由纤维素及糖类、半乳糖、甘露糖、阿拉伯糖及多糖中的环振动产生^[15]。

2.2.2 生物质发酵前后的晶相变

生物质发酵前后的XRD谱图如图5所示。

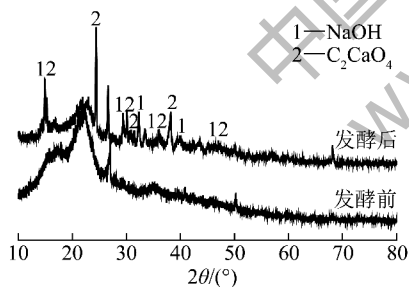


图5 生物质发酵前后的XRD谱图

由图5可知,生物质发酵前后的XRD图有一定区别,除 2θ 衍射角在 16° 、 22° 、 27° 等处主峰发生量的变化外。由于发酵剂和pH调节剂的加入,使得发酵后玉米秸秆的结晶度增加,其成分主要为纤维素和半纤维素分解形成的还原性糖、羧酸盐类^[16]。

2.3 生物质发酵前后热值变化

未发酵生物质和发酵生物质的发热量分别为17.57、17.64 kJ/g,说明微生物发酵改性对生物质热值影响不大。这是由于微生物在发酵过程中,

消耗少量碳源,维持其新陈代谢,代谢产生的酶用于降解生物质中的粗纤维。燃烧过程中,微生物固定在体内的碳源又可作为燃料参与燃烧过程,发酵改性不影响生物质发热量。但经过发酵,生物质中低分子有机物增多,且不具有刚性,解决了成型过程中物料压缩后膨胀的问题。

3 发酵生物质对型煤的影响

3.1 发酵生物质添加量对型煤强度的影响

发酵生物质添加量对型煤抗压强度和落下强度的影响如图6所示。

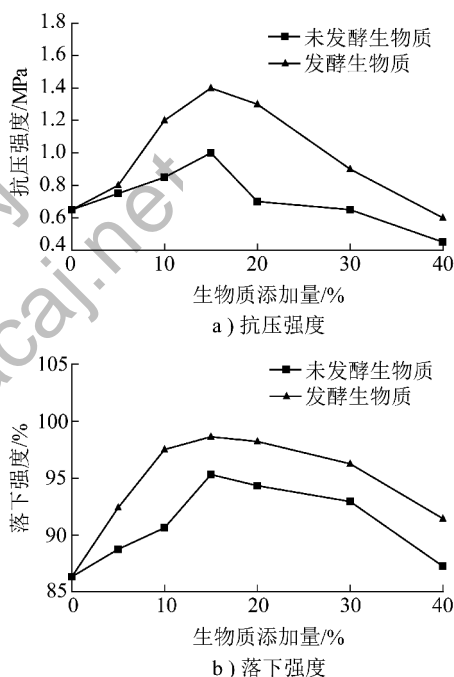


图6 生物质添加量对型煤抗压强度、落下强度的影响

由图6可知,生物质添加量对型煤的抗压强度和落下强度均有影响。随着生物质添加量的增加,抗压强度和落下强度均先增加后减小。生物质添加量为15%~20%时,生物质型煤和发酵生物质型煤的抗压强度达到最大,分别为1.0、1.4 MPa,生物质型煤落下强度均超过95%,达到型煤用标准,其中发酵生物质型煤的落下强度最高达98.65%,比未发酵生物质型煤高出3.65%。

3.2 发酵生物质添加量对型煤热稳定性的影响

发酵生物质添加量对型煤热稳定性的影响如图7所示。

由图7可知,随生物质添加量的增加,型煤热稳定性先增大后减小,生物质发酵改性制得型煤

的热稳定性均高于未发酵生物质型煤。生物质添加量为15%时,生物质型煤热稳定性达到72.8%,发酵生物质型煤达到88.4%,高出未经发酵生物质型煤15.6%。

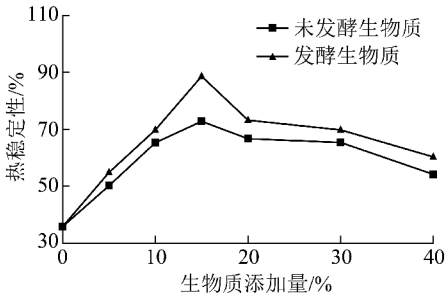


图7 生物质添加量对型煤热稳定性的影响

综上所述,确定发酵生物质最佳添加量均为15%,此时,抗压强度为1.4 MPa、落下强度为98.65%、热稳定性为88.4%。发酵生物质型煤的抗压强度、落下强度、热稳定性均优于未发酵生物质型煤,其最优配方为:煤炭80%,发酵生物质15%,膨润土5%。

3.3 发酵生物质型煤的工业分析

按照发酵生物质型煤最优配方制备生物质型煤,并对其进行工业分析和元素分析,结果见表2。由表2可知,采用最佳工艺制得的发酵生物质型煤的工业分析、元素分析均符合DB 13/1055—2009《洁净型煤》要求,低位发热量高达22.73 kJ/g,满足型煤使用要求,且工艺简单,易于工业化生产。

表2 型煤工业分析和元素分析

工业分析/%				元素分析/%					低位发热量/
M_{ad}	A_{ad}	V_{daf}	FC_{ad}	$w(C_{ad})$	$w(H_{ad})$	$w(O_{ad})$	$w(N_{ad})$	$w(S_{ad})$	($kJ \cdot g^{-1}$)
1.84	21.70	17.10	59.30	59.00	4.12	25.33	0.86	0.93	22.73

4 结 论

1) 未发酵生物质表观质地蓬松,可压缩性能差,微观结构完整;发酵改性后生物质质地更加密实,膨胀压缩性能明显改善,发酵使其黏结性增加,与煤的亲合力增强,但不影响其热值,解决了生物质的刚性造成生物质型煤膨胀开裂的难题。

2) 活化后粒径0.125~0.425 mm为互相缠绕、团聚的丝状物。粒径0.105和0.088 mm铺展效果较好,且具有包覆性;发酵使秸秆组织变得疏松、使秸秆茎特有的2230 cm^{-1} 红外峰值消失,有利于煤粒与生物质结合,避免了生物质具有刚性造成型煤膨胀开裂;改性前后发热量变化较小为0.07 kJ/g;

3) 生物质型煤最佳配比为:煤炭80%,发酵生物质15%,膨润土5%。制得型煤的抗压强度达到1.4 MPa,落下强度高达98.65%,热稳定性达88.4%,工业分析符合DB 13/1055—2009《洁净型煤》要求。

参考文献:

[1] 苏俊林,陈华艳,矫振伟.生物质型煤研究现状及发展[J].节能技术,2008,26(1):83-86.
 [2] 李春桃,席冰,徐兵,等.NaOH改性生物质做为型煤粘结剂的成型研究[J].洁净煤技术,2009,15(6):36-38,56.
 [3] 黄光许,谌伦建,曹军.生物质型煤的成型机理和防水性能

[J].煤炭学报,2008,33(7):812-815.

[4] Zhang Jing, Guo Yuming. Physical properties of solid fuel briquettes made from *Caragana korshinskii* Kom [J]. Powder Technology, 2014, 256(11):293-299.
 [5] 寇魏,赵勇,闫昌国,等.膨化预处理玉米秸秆提高还原糖酶解产率效果[J].农业工业学报,2010,26(11):265-268.
 [6] 吴景贵,席时权,曾广赋,等.玉米秸秆腐解过程的红外光谱研究[J].土壤学报,1999,36(1):91-99.
 [7] 邢宝林,张传祥,潘兰英,等.生物质型煤机械强度影响因素的研究[J].煤炭科学技术,2007,35(7):83-85.
 [8] 罗菊香,王仁章.改性稻壳作为型煤黏结剂的研究[J].洁净煤技术,2012,18(5):35-38.
 [9] 程芳琴,李莹英,路广军,等.改性生物质作为型煤黏结剂的研究[J].煤化工,2008(5):25-29.
 [10] 路广军,郭彦霞,程芳琴,等.生物质秸秆作为型煤粘结剂的研究[J].节能技术,2008,26(2):107-111.
 [11] 金会心,李水娥,吴复忠.生物质型煤成型实验研究[J].贵州工业大学学报:自然科学版,2008,37(5):44-46,52.
 [12] 张香兰,徐德平,许志华,等.生物质型煤粘结剂的研究[J].煤炭科学技术,2000,28(10):39-42.
 [13] 刘芳,林诚,林荣英.生物质型煤的研制与应用[J].可再生能源,2008,26(1):79-83.
 [14] 潘兰英.煤泥和农作物秸秆加工生物质型煤的试验研究[J].中国煤炭,2009,35(1):61-63.
 [15] 李春桃,龙建,蒋伟,等.复合生物质型煤粘结剂研究[J].中国煤炭,2010,36(2):80-83.
 [16] 闵凡飞,陈清如,张明旭.新鲜生物质热解气化半焦特性的XRD研究[J].中国矿业大学学报,2006,35(3):336-340,366.