

# 上吸式生物质气化炉对碱金属的滞留原因分析

王建伟,刘宁,臧宏昱,李龙之

(山东科技大学机械电子工程学院,山东青岛 266590)

**摘要:**以花生壳、棉杆和玉米秆颗粒为燃料,设计一台可分别进行直燃和上吸式气化燃烧的装置,并对该装置在直燃状态下和上吸式气化燃烧状态下所产生的烟气进行碱金属含量测试。研究发现,尽管3种燃料的碱金属含量存在差异,但上吸式气化燃烧状态下的烟气碱金属含量均远低于直燃状态。以生物质为燃料时,上吸式气化炉特有的对挥发碱金属的过滤滞留效应,可有效缓解对下游用热设备的碱金属腐蚀。因而上吸式生物质气化炉是一种更为理想的替代煤炭的可再生能源利用设备。

**关键词:**生物质;气化;碱金属;燃烧

中图分类号:TQ545 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2017)06-0047-04

## Analysis on retention of alkali metals in updraft biomass gasifier

WANG Jianwei, LIU Ning, ZANG Hongyu, LI Longzhi

(School of Mechanical and Electronic Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**Abstract:** A novel device was designed allowing direct combustion and updraft gasification combustion with peanut shell, cotton stalk and corn stalk particles as feeds. The alkali metals content in the flue gas produced from the device in the direct combustion and updraft gasification combustion processes was tested. The experimental results show that the alkali metals content in updraft combustion process is much lower than that in the direct combustion process, although there is a difference in the alkali metals content among these three fuels. It illustrates that the updraft gasifier has a unique filter retention effect on volatile alkali metals using biomass as feedstock, which can effectively alleviate the alkali metals corrosion of the downstream heat equipment. Therefore, updraft biomass gasifier is a better alternative coal renewable energy utilization equipment.

**Key words:** biomass; gasification; alkali metals; combustion

## 0 引 言

世界范围内的气候变暖使得可再生能源日益受到重视。特别是在我国,严重的大气污染使得清洁和可再生能源代替煤炭的进程大大加快。尤其在工业锅炉供热方面,天然气和生物质迄今均已实现了大规模的替代应用<sup>[1-2]</sup>;在热力发电领域,生物质因其CO<sub>2</sub>零排放(生物质中C来源于植物生长过程中的光合作用所固定大气中的C)、普遍易得、价格低廉的优势也得到了大规模推广<sup>[3-6]</sup>;作为生物质化学热处理的一种方式,生物

质气化是利用气化剂将生物质中的可燃成分转化为可燃气体(CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等)的一种技术,具有转化效率高、用途广泛的特点;但相比而言,生物质气化技术的利用领域较狭小,一方面是因为当前仍缺少成熟可靠的生物质气化技术和设备<sup>[7]</sup>,另一方面,对于在应用过程中可能引发的问题及发生机理的认识仍不足。为此,本文对直燃和上吸式气化燃烧2种生物质利用方式进行了试验研究。特别是对上吸式生物质气化炉对碱金属的滞留作用及其发生机理进行了深入探讨,以期合理选择替代煤炭的可再生能源利用设备提供依据。

收稿日期:2017-04-18;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.06.009

基金项目:山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(BS2014NJ014)

作者简介:王建伟(1972—),男,山东潍坊人,副教授,博士,主要从事新能源研究。E-mail: danceonsnow@163.com。通讯作者:刘宁。E-mail: 1967251661@qq.com

引用格式:王建伟,刘宁,臧宏昱,等.上吸式生物质气化炉对碱金属的滞留原因分析[J].洁净煤技术,2017,23(6):47-50.

WANG Jianwei, LIU Ning, ZANG Hongyu, et al. Analysis on retention of alkali metals in updraft biomass gasifier[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(6): 47-50.

## 1 试验系统原理及方法

以花生壳,棉杆和玉米杆颗粒为燃料,设计一台可分别进行直燃和上吸式气化燃烧的装置,如图1所示。该装置直径0.3 m,高1.2 m,其中炉膛实际直径为0.1 m,气体密封均采用水密封的方法。根据气化燃烧和直燃的需要,气体出入口管道及辅助装置如图1所示。

3种颗粒燃料的元素分析和工业分析见表1。将3种燃料通过德国 Restsh 公司生产的 PM100 型行星球磨仪研磨成粉末状,而后利用马弗炉在 600 ℃下制灰,取 2 g 灰分利用德国 Burker AXS 公司的 S4 PIONEER 型 X 射线荧光光谱仪进行灰分成分的 X 射线荧光光谱分析,为保证试验的准确性,进行 3 次试验后取平均值,其结果见表 2。

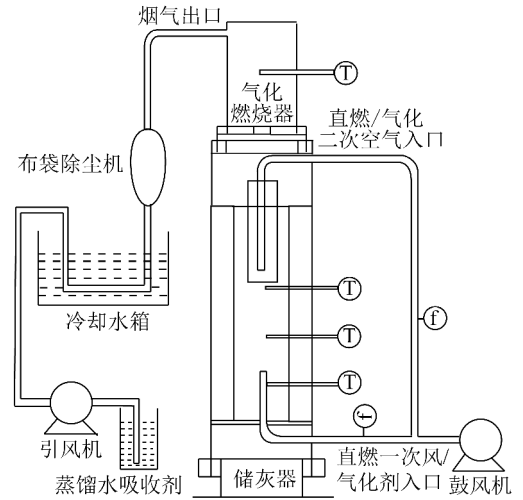


图1 气化/直燃设备原理

Fig. 1 Principle diagram of gasification/direct fired furnace

表1 生物质燃料的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of feedstock

%

| 样品  | 工业分析     |           |          |          |          |          | 元素分析     |          |          |
|-----|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|     | $M_{ad}$ | $FC_{ad}$ | $V_{ad}$ | $A_{ad}$ | $C_{ad}$ | $H_{ad}$ | $O_{ad}$ | $N_{ad}$ | $S_{ad}$ |
| 花生壳 | 8.95     | 35.38     | 54.62    | 1.05     | 50.58    | 7.46     | 30.18    | 1.55     | 0.23     |
| 棉杆  | 5.35     | 18.73     | 71.98    | 3.94     | 42.51    | 5.82     | 40.91    | 1.16     | 0.31     |
| 玉米杆 | 5.25     | 17.66     | 68.17    | 8.92     | 37.81    | 5.21     | 41.43    | 1.08     | 0.30     |

表2 生物质的灰成分

Table 2 Ash composition of feedstock

%

| 样品  | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | CaO   | TiO <sub>2</sub> | MnO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | Cl   |
|-----|------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------|------------------|------|--------------------------------|-------------------|------|
| 花生壳 | 4.76 | 8.34                           | 24.69            | 22.05            | 8.15                          | 10.73           | 10.07 | 0.84             | 0.23 | 6.10                           | 0.20              | 1.10 |
| 棉杆  | 6.50 | 6.82                           | 16.07            | 17.26            | 7.43                          | 10.45           | 27.09 | 0.45             | 0.13 | 3.30                           | 2.33              | 2.26 |
| 玉米杆 | 3.45 | 1.75                           | 27.14            | 37.97            | 5.81                          | 3.54            | 6.48  | 0.03             | 0.10 | 0.59                           | 0.78              | 9.15 |

由图1可知,在上吸式气化燃烧状态下,燃料从炉上部间歇加入,料层厚度约为实际气化直径的3~4倍。气化剂(空气)从下部通过气化剂入口管引入。进入气化炉的燃料受到上升燃气加热后实现干燥(干燥层),干燥后的燃料向下移动,温度逐渐升高。当达到250℃左右时发生热解反应(热解层),析出挥发分。在炉膛底部,焦炭与空气发生氧化反应(氧化层),温度高达1000℃以上。氧化层产生的CO<sub>2</sub>和蒸汽在向上流动过程中与部分焦炭发生还原反应(还原层),生成CO和H<sub>2</sub>等可燃气体。并通过气化燃烧器引燃,产生的烟气由烟气出口管排出。该气化燃烧状态在稳定运行时的相关参数见表3。

在直燃状态时生物质颗粒燃料同样由炉顶部送入燃烧室,料层较薄,直燃一次风由炉膛底部管道送入,燃料呈半气化悬浮态燃烧,未完全燃尽的火焰在二次风的助燃作用下,实现完全燃烧。与气化燃烧状态有所不同,由于直燃状态的火焰在炉膛的中下部,因此二次风管需要在炉膛内加长(图1直燃二次空气入口管的方形区域)。表4为该直燃炉稳定状态下的运行参数。

待气化炉和直燃炉运行稳定后,分别在两者的烟气出口位置引出烟气,经过自制布袋除尘器和冷却水箱降温至50℃以下后,利用一台30W引风机将烟气通入到1L蒸馏水中,持续时间1h。收集的溶液采用美国Leeman Labs公司prodigy型电感耦合

表3 上吸式气化炉工作参数  
Table 3 Operating parameters of updraft gasifier

| 气化强度/<br>(kg · (m <sup>2</sup> · h) <sup>-1</sup> ) | 气化剂<br>当量比 | 燃气/气化<br>剂流量比 | 过量空<br>气系数        | 烟气温<br>度/°C        | 燃料耗量/<br>(kg · h <sup>-1</sup> ) | 烟气成分含量/%           |                    |                   |                    |
|---|------------|---------------|-------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|   |            |               |                   |                    |                                  | CO <sub>2</sub>    | H <sub>2</sub> O   | O <sub>2</sub>    | N <sub>2</sub>     |
| 100   | ~0.28      | ~1.44         | 1.20 <sup>a</sup> | 1 492 <sup>a</sup> | ~3                               | 11.57 <sup>a</sup> | 14.85 <sup>a</sup> | 3.05 <sup>a</sup> | 68.11 <sup>a</sup> |
|   |            |               | 1.30 <sup>b</sup> | 1 535 <sup>b</sup> |                                  | 13.28 <sup>b</sup> | 14.31 <sup>b</sup> | 4.18 <sup>b</sup> | 68.23 <sup>b</sup> |
|   |            |               | 1.30 <sup>c</sup> | 1 559 <sup>c</sup> |                                  | 12.85 <sup>c</sup> | 16.15 <sup>c</sup> | 4.17 <sup>c</sup> | 69.25 <sup>c</sup> |

注:a、b、c 分别表示花生壳、棉杆、玉米杆,下同。

表4 直燃炉工作参数  
Table 4 Operating parameters of direct fired furnace

| 烟气温<br>度/°C        | 一次风比<br>例/% | 二次风比<br>例/% | 过量空<br>气系数        | 燃料耗量/<br>(kg · h <sup>-1</sup> ) | 烟气成分含量/%           |                    |                   |                    |
|--------------------|-------------|-------------|-------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|                    |             |             |                   |                                  | CO <sub>2</sub>    | H <sub>2</sub> O   | O <sub>2</sub>    | N <sub>2</sub>     |
| 1 307 <sup>a</sup> | ~85         | ~15         | 1.40 <sup>a</sup> | ~3                               | 10.56 <sup>a</sup> | 13.19 <sup>a</sup> | 5.35 <sup>a</sup> | 69.02 <sup>a</sup> |
| 1 410 <sup>b</sup> |             |             | 1.45 <sup>b</sup> |                                  | 12.12 <sup>b</sup> | 13.20 <sup>b</sup> | 5.71 <sup>b</sup> | 69.13 <sup>b</sup> |
| 1 424 <sup>c</sup> |             |             | 1.45 <sup>c</sup> |                                  | 11.23 <sup>c</sup> | 14.88 <sup>c</sup> | 5.71 <sup>c</sup> | 70.38 <sup>c</sup> |

等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测量蒸馏水中的 K<sup>+</sup> 浓度。为了对比气化炉和直燃炉烟气中 K 析出量,需将蒸馏水中的 K 的质量除以 2 种加热设备的燃料耗量。

## 2 结果与分析

由表1、2 可以发现,与煤相比<sup>[8]</sup>,生物质燃料的元素组成中含有较多碱金属和氧。碱金属是植物生长所必须的微量元素。伴随着植物的光合和呼吸作用,生物质内氧的含量远多于煤。氧的存在,使得生物质的气化/直燃过程需要的外部空气更少,排烟热损失下降。而碱金属的存在,则会导致下游用热设备的腐蚀加剧<sup>[9]</sup>。

由表3、4 可以发现,相比直燃炉,上吸式气化炉作为热源时其燃烧烟气温度较高。图2 为2种燃烧方式引流烟气中 K 元素的析出量对比,对于3种生物质燃料,气化炉气化燃烧的烟气中 K 的析出量远低于直燃炉所产生的烟气。考虑到气化燃气中的碱金属在 400 ~ 550 °C 时可通过过滤法高效脱除<sup>[10]</sup>,而本试验中上吸式气化炉的燃气出口温度区间仅为 250 ~ 350 °C,说明上吸式气化炉对生物质燃气中的碱金属具有显著的降温过滤作用。上吸式气化炉可将生物质中超过 99% 的碱金属滞留在炉内<sup>[10]</sup>。具体而言<sup>[11-12]</sup>,在气化炉内热解段,K 首先与羧基和苯酚基团等有机物发生化学反应而存留在焦炭中;在还原段,由氧化段产生的 KOH(g)吸收 CO<sub>2</sub>(g)形成 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s),同时有部分吸收 S 生成 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s),进

入氧化段;在氧化段,K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s)与原料中的 SiO<sub>2</sub>(s)反应,生成含 K 硅酸盐,其中的 K 又在高温熔融状态下被还原段形成的部分 CaO(s)和 MgO(s)置换出来,连同焦炭中所释放的 K 与水蒸气产生 KOH(g),随后上升进入还原段。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s)在高于 900 °C 时发生熔融并与 CaO(s)或 CaCO<sub>3</sub>(s)发生化学反应,形成终产物 K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(l)<sup>[11,13-16]</sup>。熔融的 K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 包含在燃烧的焦炭中,随着焦炭燃尽最终与灰分一起排出炉外。与之相反,因没有降温过滤效应,直燃炉所产烟气中富含大量生物质燃烧过程析出的碱金属。

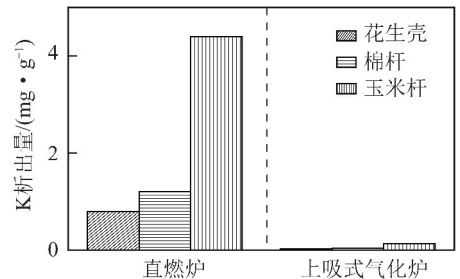


图2 气化炉和直燃炉烟气中 K 的析出量

Fig. 2 Amount of K precipitation in the flue gas of gasifier and direct fired furnace

## 3 结 论

- 1) 不同种类的生物质原料中的灰分成分含量具有较大的差异,而碱金属元素(K)含量均较大。
- 2) 相对于直燃炉,上吸式气化炉的烟气中碱金属含量很少,说明其降温滤过效应可以将生物质中

的绝大部分碱金属滞留在炉内,因而是一种更为理想的替代煤炭的可再生能源利用设备。

3) 该试验装置在气化状态时的气化强度和产气率较低,未来应进一步提高其相关性能参数,而提高气化剂温度(高温空气气化技术)可能是潜在的发展方向之一。

#### 参考文献(References):

- [1] SHEN B, HAN Y, PRICE L, et al. Techno-economic evaluation of strategies for addressing energy and environmental challenges of industrial boilers in China[J]. *Energy*, 2017, 118: 526-533.
- [2] 詹昊, 苏德仁, 潘贤齐, 等. 生物质燃气替代传统化石燃料工业锅炉应用研究[J]. *可再生能源*, 2015, 33(8): 1231-1237.
- ZHAN Hao, SU Deren, PAN Xianqi, et al. Study on an alternative energy of biomass gas fuel to fossil-fuels and its application in industrial boiler industry[J]. *Renewable Energy Resources*, 2015, 33(8): 1231-1237.
- [3] ASADULLAH M. Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 29(7): 201-215.
- [4] XIU S, SHAHBAZI A. Development of green biorefinery for biomass utilization: A review[J]. *Economic & Political Weekly*, 2015(1): 4-15.
- [5] SRIROTH K, CHOLLAKUP R, CHOTINEERANAT S, et al. Processing of cassava waste for improved biomass utilization[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 71(1): 63-69.
- [6] ZHANG Z, PANG S, LEVI T. Influence of AAEM species in coal and biomass on steam co-gasification of chars of blended coal and biomass[J]. *Renewable Energy*, 2017, 101: 356-363.
- [7] HEIDENREICH S, FOSCOLO P U. New concepts in biomass gasification[J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2015, 46: 72-95.
- [8] 范从振. 锅炉原理[M]. 北京: 中国电力出版社, 1986.
- [9] FANG X, JIA L. Experimental study on ash fusion characteristics of biomass[J]. *Bioresour Technol.*, 2012, 104(2): 769-774.
- [10] OLWA J, ÖHMAN M, ESBJÖRN P, et al. Potassium retention in updraft gasification of wood[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(11): 6718-6724.
- [11] WERKELIN J, SKRIFVARSS B J, ZEVENHOVEN M, et al. Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels[J]. *Fuel*, 2009, 89(2): 481-493.
- [12] 余春江, 骆仲决, 张文楠, 等. 碱金属及相关无机元素在生物质热解中的转化析出[J]. *燃料化学学报*, 2000, 28(5): 420-425.
- YU Chunjiang, LUO Zhongyang, ZHANG Wennan, et al. Inorganic material emission during biomass pyrolysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry & Technology*, 2000, 28(5): 420-425.
- [13] WINBO C, ROSEN E, HEIM M. Thermal analytical study of the decomposition of  $K_2Ca_2(CO_3)_3$ [J]. *Acta Chemical Scandinavica*, 1998, 52: 431-434.
- (上接第46页)
- [2] SOLOMON P R, BEER J M, LONGWELL J P. Fundamentals of coal conversion and relation to coal properties[J]. *Energy & Fuels*, 1987, 12(7): 837-883.
- [3] SOLOMON P R, FLETCHER T H, PUGMIRE R J. Progress in coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 1993, 72(4): 587-597.
- [4] SOLOMON P R, DAVID G Hamblen, MICHAEL A Serio, et al. A character method and model for predicting coal conversion behavior[J]. *Fuel*, 1993, 72(4): 469-488.
- [5] 傅维镱. 煤燃烧理论及其宏观通用规律[M]. 北京: 清华大学出版社, 2003.
- [6] 杨景标, 张彦文, 蔡宁生. 煤热解动力学的单一反应模型和分布活化能模型比较[J]. *热能动力工程*, 2010, 25(3): 301-305.
- YANG Jingbiao, ZHANG Yanwen, CAI Ningsheng. A comparison of a single reaction model with a distributed activation energy one based on coal pyrolysis kinetic[J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2010, 25(3): 301-305.
- [7] GÜNEŞ M, GÜNEŞ S. A direct search method for determination of DAEM kinetic parameters from nonisothermal TGA data[J]. *Applied Mathematics and Computation*, 2002, 130(2): 619-628.
- [8] HEIDENREICH C A, YAN H M, ZHANG D K. Mathematical modelling of pyrolysis of large coal particles-estimation of kinetic parameters for methane evolution[J]. *Fuel*, 1999, 78(5): 557-566.
- [9] MIURA K. A new and simple method to estimate  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the distributed activation energy model from three sets of experimental data[J]. *Energy & Fuels*, 1995, 9(2): 302-307.
- [10] MIURA K, MAKI T. A simple method for estimating  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the distributed activation energy model[J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12(5): 864-869.
- [11] CHERN J S, HAYHURST A N. A model for the devolatilization of a coal particle sufficiently large to be controlled by heat transfer[J]. *Combust Flame*, 2006, 146(3): 553-571.
- [12] ZHAO Y X, SERIO M A, SOLOMON P R. A general model for devolatilization of large coal particles[J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1996, 26(2): 3145-3151.
- [13] ADESANYA B A, PHAM H N. Mathematical modelling of devolatilization of large coal particles in a convective environment[J]. *Fuel*, 1995, 74(6): 896-902.
- [14] HUO G, TIAN W, XU W, et al. Devolatilization model of large coal particles in moving bed[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 2001, 35(5): 733-736.
- [15] 刘训良, 曹欢, 王淦, 等. 煤颗粒热解的传热传质分析[J]. *计算物理*, 2014, 31(1): 59-66.
- LIU Xunliang, CAO Huan, WANG Gan, et al. Numerical analysis of heat and mass transfer during pyrolysis of coal particle[J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2014, 31(1): 59-66.