

doi: 10. 3969/j. ISSN. 1672-0792. 2019. 06. 009

麦秆稻壳中碱金属赋存形态的实验研究

李慧君¹, 谢兴运¹, 闫琪¹, 魏小林²

(1. 华北电力大学 能源动力与机械工程学院 河北 保定 071003;
2. 中国科学院力学研究所 高温气体动力学国家重点实验室 北京 100190)

摘要: 生物质含有较多的碱金属, 在燃烧发电利用中存在积灰、结渣、聚团和腐蚀等问题。以小麦秸秆和稻壳为研究对象, 通过化学萃取实验并借助 XRD 及 FTIR 实验检测方法, 研究了生物质中碱金属的赋存形态。结果表明: 小麦秸秆和稻壳中碱金属以 K 元素为主, 并主要以水溶性的形式存在; 碱土金属 Ca 及 Mg 元素主要以醋酸铵溶的形式存在。小麦秸秆和稻壳中醋酸铵溶碱金属主要以醋酸盐形态存在。根据滤液电荷守恒结合 XRD 得到小麦秸秆和稻壳中碱金属水溶性 K 主要以 KCl、KNO₃、K₂SO₄、K₃PO₄ 的水合离子形态存在。小麦秸秆水溶性 K 大约 80.07% 为 KCl, 13.15% 为 KNO₃, 4.21% 为 K₂SO₄, 2.57% 为 K₃PO₄。通过影响脱除小麦秸秆水溶性 K 因素的正交实验及极差分析得到最佳工况条件为: 水洗温度为 80 ℃, 水洗时间为 24 h, 粒径为 0.56~0.1 mm, 搅拌速率为 450 r/min。

关键词: 生物质; 碱金属; 赋存; 水洗; 脱除; 极差分析

中图分类号: TK6 文献标识码: A 文章编号: 1672-0792(2019)06-0058-06

Experimental study on occurrence of alkali metals in rice husk

LI Huijun¹, XIE Xingyun¹, YAN Qi¹, WEI Xiaolin²

(1. School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China; 2. State Key Laboratory of High-Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Biomass contains much alkali metal, so there are problems such as ash accumulation, slagging, agglomeration and corrosion in the utilization of combustion power generation. With the wheat straw and rice husk as the research objects, through chemical extraction experiment and detection method of XRD and FTIR experiments, the occurrence form of alkali metals in biomass were studied. The results showed that K is the mainly alkali metal in the wheat straw and rice husk which exists in the form of water soluble; while the alkaline earth metal Ca and Mg mainly exist in the form of ammonium acetate solution. Ammonium acetate soluble alkali metals in wheat straw and rice husk mainly exist in the form of acetate. According to the charge conservation of filtrate combined with

收稿日期: 2019-03-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51736010)

作者简介: 李慧君(1964—), 男, 教授, 主要研究方向为强化换热及数值计算, 燃料燃烧, 余热利用。

XRD, the alkali metal water-soluble K in the wheat straw and rice husk mainly exists in the form of hydrated ions of KCl, KNO_3 , K_2SO_4 and K_3PO_4 , in which KCl accounts for 80.07%, KNO_3 accounts for 13.15%, K_2SO_4 accounts for 4.21% and K_3PO_4 accounts for 2.57%. By the orthogonal experiments and analysis of influencing the removal of wheat straw poor water soluble K factor, the best working condition is as follows: the water temperature is 80 °C, watering time is 24 h; the particle size is 0.56~0.1 mm, and the stirring speed is 450 r/min.

Key words: biomass; alkali metal; washing; influencing factor; remove; range analysis

0 引言

生物质能是一种广受重视的清洁可再生能源,具有 CO_2 近零排放的环境优势^[1]。中国拥有种类繁多的生物质资源,且占国内能源消耗比重越来越大。仅农作物资源,年产量高达 8 亿 t,差不多占生物质资源总量的 50%^[2]。目前中国农作物利用率只有 30%,处理后再利用的生物质资源也只占 2.6%。因此我国的生物质具有巨大的开发潜力^[3]。但研究发现,生物质中碱金属含量较高,直接导致了锅炉对流受热面沾污、积灰、形成烟气管道磨损等问题,严重影响了锅炉的正常运行,极大地限制了生物质在发电行业的大量应用^[4-7]。对于煤,生物质中 Na、K 赋存形态的测定,通常采用萃取的方法^[8]。去离子水可以萃取金属离子的碱金属无机盐,乙酸铵除了能萃取水溶性钠钾,还能萃取以羧酸盐形式的有机钠钾,稀盐酸可以萃取以配位形式出现在煤、生物质结构中含氮或氧官能团上的有机钠钾^[9-11]。文献[12]对稻壳等生物质通过化学萃取实验发现:生物质样品中的 K 元素大部分为水溶性。文献[13]对玉米秸秆萃取及热解得 K 是主要碱金属元素,且 91%的 K 以无机 K 的形式存在。文献[9]通过对生物燃料、垃圾及煤的研究发现,在生物燃料(稻草和木材)中,钾是最丰富的碱金属,而垃圾衍生燃料具有更高浓度的钠来源。

本文在前人研究的基础上,对生物质碱金属赋存形态做具体区分,确定水溶性 K 具体化合物组成及比例。借助 XRD 检测方法,对水溶性 K 以水合离子或晶体形态存在进行甄别。通过 FTIR 检测确定醋酸铵溶 K 的存在形式。而且对影响脱除水溶性 K 的(水洗温度、粒径、水洗时间、搅拌速度)因素进行探讨,确定最佳脱除工况,这将对生物质综合利用具有指导意义。

1 实验内容

1.1 实验材料

将鲁西小麦秸秆、淮南稻壳在空气干燥基的样品作为研究对象,工业、元素分析如表 1 所示。小麦秸秆和稻壳中含有较多的挥发分,固定碳含量较少,而且含有较多的碱金属,主要以 K 元素为主。

表 1 生物质工业分析及元素分析

	小麦秸秆	稻壳
$M_{\text{ad}}/\%$	2.74	7.88
$V_{\text{ad}}/\%$	59.32	48.93
$\text{FC}_{\text{ad}}/\%$	28.66	32.96
$A_{\text{ad}}/\%$	9.28	10.23
$Q_{\text{net}}/(\text{kJ}/\text{kg})$	15 732	15 985
$C/\%$	41.82	38.99
$H/\%$	5.209	5.438
$O/\%$	43.45	41.37
$N/\%$	0.80	0.32
$S/\%$	0.12	0.034

1.2 生物质碱金属赋存形态实验

选择大于 60 目的生物质粉末进行实验。将小麦秸秆、稻壳两种生物质分别取 2 g 样品放入去离子水中水浴加热,温度设定为 60 °C,水洗时间为 24 h,然后用滤纸过滤并定容到 80 mL;将水洗过滤的残渣放入 1 mol/L 的醋酸铵溶液,重复水洗的步骤;将醋酸铵洗过滤后的残渣放入 1 mol/L 的稀盐酸溶液,重复水洗的步骤;最后的残渣用氢氟酸溶解。用 ICP-AES(电感耦合原子发射光谱仪)、IC 离子分析仪对滤液进行定量分析。为防止误差,实验做 3 组,取平均值。实验数据如表 2 所示。

表2 小麦秸秆与稻壳化学萃取实验结果

	元素	WS	NACS	HS	NS
小麦秸秆/ (mg/g)	K	15.87	3.36	0.58	1.08
	Na	0.27	0.26	0.08	0.03
	Ca	1.65	3.21	0.60	0.44
	Mg	0.57	0.60	0.22	0.10
稻壳/ (mg/g)	K	2.59	0.52	0.08	0.04
	Na	0.33	0.07	0.03	0.01
	Ca	0.42	0.25	0.10	0.02
	Mg	0.11	0.26	0.05	0.02

1.3 XRD 及 FTIR 检测

将在 105 °C 干燥 6 h 的小麦秸秆和稻壳进行 XRD(D/max- τ B 大功率旋转阳极 X 射线衍射仪) 检测 2θ 为 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。对小麦秸秆、稻壳样品和醋酸钾进行 FTIR 检测, 测试仪器是 Nicolet NETXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR) , 试验设定分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.4 影响脱除水溶性 K 因素试验

选取小麦秸秆进行影响脱除水溶性 K 因素试验。在水与生物质质量比为 40 : 1 条件下, 取 2.5 g 小麦秸秆粉末, 用 100 mL 去离子水水洗, 并定容到 100 mL。选取水洗温度为 20 °C、40 °C、60 °C、80 °C, 脱除时间为 6 h、12 h、18 h、24 h, 搅拌速率 250 r/min、350 r/min、450 r/min、550 r/min, 小麦秸秆粒径为 $>1.25 \text{ mm}$ 、 $1.25 \sim 0.56 \text{ mm}$ 、 $0.56 \sim 0.1 \text{ mm}$ 、 $0.1 \sim 0.025 \text{ mm}$ 进行化学逐级萃取分离正交实验并做极差分析。

2 结果与分析

2.1 生物质碱(土)金属赋存形态分析

生物质碱(土)金属赋存形态, 如图 1 所示。小麦秸秆碱金属 K 的 WS、NACS、HS、NS 的脱除率分别为 75.98%、16.08%、2.78%、7.93%。水溶性 Na 的脱除率达到 42.19%, 醋酸铵溶性 Na 的脱除率为 40.63%, 酸溶性 Na 的脱除率为 12.5%, 不溶性 Na 占 4.67%。稻壳水溶性 K 的脱除率达到 80.22%, 醋酸铵洗 K 的脱除率为 16.15%, 酸洗 K 的脱除率为 2.34%, 不溶性 K 大约占 1.30%。水溶性 Na 的脱除率达到 75.32%, 醋酸铵洗 Na 的脱除率为 15.09%, 酸洗 Na 的脱除率为 6.59%, 不溶性 Na 占 3%。说明小麦秸秆与稻壳碱金属 K、Na 主要以水溶性存在, 以醋酸铵溶存在占据次之, 酸

溶和不溶性占比较少。

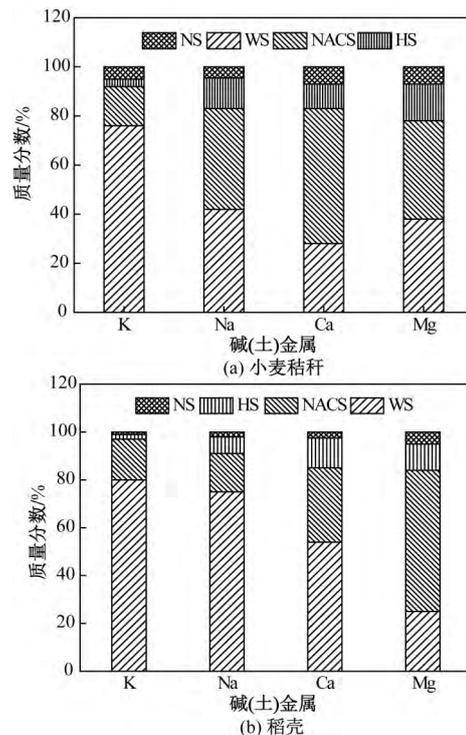


图1 生物质碱(土)金属赋存形态

小麦秸秆水溶性 Ca 的脱除率为 27.95%, 醋酸铵溶 Ca 脱除率为 54.42%; 酸洗 Ca 脱除率是 10.21%。水溶性 Mg 的脱除率为 38.84%, 醋酸铵溶 Mg 元素脱除率为 40.28%; 酸洗 Mg 脱除率为 14.77%。Ca、Mg 不溶性存在含量较少。稻壳水洗 Ca、Mg 脱除率分别在 53.88%、25.24%; 醋酸铵洗 Ca、Mg 醋酸铵洗脱除率分别为 31.55%、60.00%; 酸洗 Ca 脱除率是 12.8%, Mg 脱除率是 11.36%; 不溶性 Ca、Mg 占有比例分别为 2.56%、4.55%; 说明小麦秸秆与稻壳中 Ca、Mg 主要以水溶性和醋酸铵溶性存在。

小麦秸秆与稻壳滤液阴阳离子浓度如表 3 ~ 4 所示。样品阳离子主要以 K^+ 、 Ca^{2+} 为主, 阴离子主要以 Cl^- 、 NO_3^- 为主。小麦秸秆水洗滤液阳离子总电荷数为 13.974 mmol/L, 阴离子总电荷数为 14.094 mmol/L; 稻壳水洗滤液阳离子总电荷数为 2.773 mmol/L, 阴离子总电荷数为 2.778 mmol/L, 可知溶液中阴阳离子电荷基本守恒。阴离子价位略高于阳离子, 这是由于测量误差引起的。经上述分析可知样品中水溶性 K 是以 KCl 、 KNO_3 、 K_2SO_4 、 K_3PO_4 等水合离子或晶体存在。

表 3 小麦秸秆水洗滤液阴阳离子浓度

阴离子	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻
浓度/(mmol/L)	0.7125	8.2056	0.2147	3.8197
阳离子	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
浓度/(mmol/L)	10.1608	0.2985	1.1599	0.5974

表 4 稻壳水洗滤液阴阳离子浓度

阴离子	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻
浓度/(mmol/L)	1.2143	0.1989	0.1856	0.6091
阳离子	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
浓度/(mmol/L)	1.6603	0.3587	0.2625	0.1146

以小麦秸秆为例,从水洗滤液阳离子和阴离子浓度分析,溶液中水溶性 K 约为 80%。认为 K⁺ 在秸秆中均匀与 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 及 PO₄³⁻ 组合。认为 1 个 K⁺ 与 1 个 Cl⁻ 或 NO₃⁻ 组合, 2 个 K⁺ 与 1 个 SO₄²⁻ 组合, 3 个 K⁺ 与 1 个 PO₄³⁻ 组合。因此其占水溶性 K 的质量分数 w_i 分别约为 80.07%KCl、13.15%KNO₃、4.21% K₂SO₄、2.57%K₃PO₄。样品中含有较多硝酸盐,主要是植物生长过程中施加化肥造成。计算公式如下:

$$w_i(\%) = \frac{c_i M_i}{\sum c_i M_i} \quad (1)$$

式中: i 代表 KCl、KNO₃、K₂SO₄ 及 K₃PO₄; c 表示摩尔数; M 表示相对原子质量。

小麦秸秆中水溶性 K 是以 80.07% KCl、13.15%KNO₃、4.21% K₂SO₄、2.57%K₃PO₄ 的水合离子或晶体存在。这与文献[12]中碱金属赋存结论相似。

2.2 XRD 及 FTIR 检测分析

小麦秸秆、稻壳及醋酸钾的 FTIR 图谱,如图 2 所示。在 1550~1700 cm⁻¹ 波数附近为 R-COO⁻ 官能团,在 1379 cm⁻¹、1467 cm⁻¹ 波数附近为 -CH₃ 官能团,说明生物质中醋酸铵溶性碱金属主要以醋酸钾形式存在。经过处理后生物质得到的 XRD 图谱,如图 3 所示。发现图谱基本明显的峰较少,而是以弥散峰的形式存在,说明生物质中含有较多的非晶体,而晶体很少,因此推断生物质中碱金属主要以水合离子的形态存在而不是以晶体的形态存在。结合表 2 得,生物质中碱金属主要是 K 元素,因此生物质中水溶性碱金属主要以钾盐的水合离子形态存在。

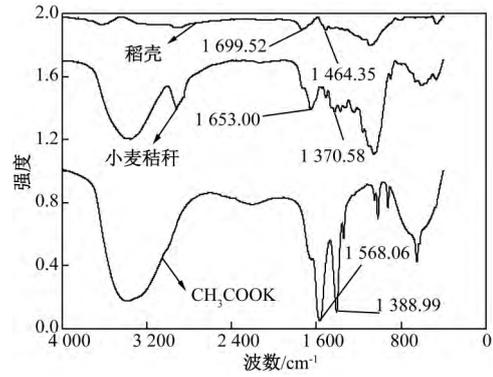


图 2 生物质及醋酸钾的 FTIR 图谱

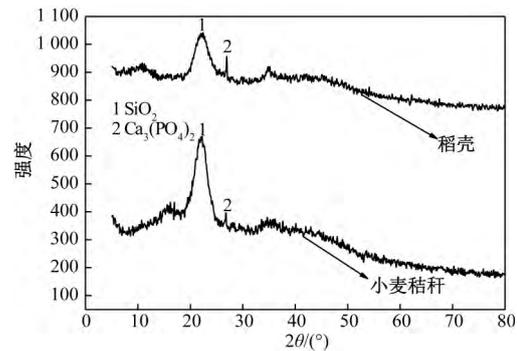


图 3 在 105 °C 干燥 6 h 生物质 2θ 为 5~80° 的 XRD 图谱

2.3 影响水溶性 K 脱除的因素

2.3.1 水洗温度

小麦秸秆不同温度水溶性 K 脱除量变化如图 4 所示。

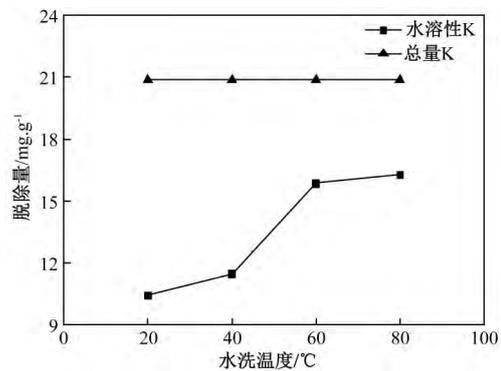


图 4 不同水洗温度水溶性 K 脱除量变化

在粒径为 0.56~0.1 mm, 搅拌速度为 450 r/min, 水洗时间为 24 h 的条件下。水洗温度 20 °C 时,水溶性 K 脱除率为 50.12%; 水洗温度 60 °C 时,水溶性 K 脱除率为 75.98%。这主要因为在水洗温度 20 °C 至 60 °C, 随着水洗温度的增加,增加了分子间能量,使溶液中分子间热运动剧

烈,减小分子间束缚力,水溶性K脱除量增大。而水洗温度80℃时,水溶性K脱除率比60℃增长幅度很小。其原因为:在某一温度下,水溶性K基本脱除干净,继续增加水洗温度,脱除率不会大幅度增加。通过不同水洗温度下水溶性K脱除量分析,较低的温度不利于水溶性K的脱除。

2.3.2 脱除时间

小麦秸秆不同水洗时间水溶性K脱除量变化,如图5所示。在粒径为0.56~0.1mm,搅拌速度为450 r/min,小麦秸秆中水溶性K脱除量随水洗时间增加而显著增加。水温60℃时,水洗24h,水溶性K脱除率为75.98%;水洗6h,水溶性K脱除率为55.13%。这主要由于水洗时间较短,生物质缝隙未较好的浸入,使得溶液没有进入生物质内,碱金属K元素未充分融入溶液中。水洗时间6~24h,水温20℃时,脱除率从40.28%~50.16%,脱除率变化不明显;水温60℃时,脱除率从55.13%~75.98%,水溶性K脱除明显。主要因为较高的水洗温度增加了分子间能量,使溶液中分子间热运动更加剧烈,促进了水溶性K的脱除。

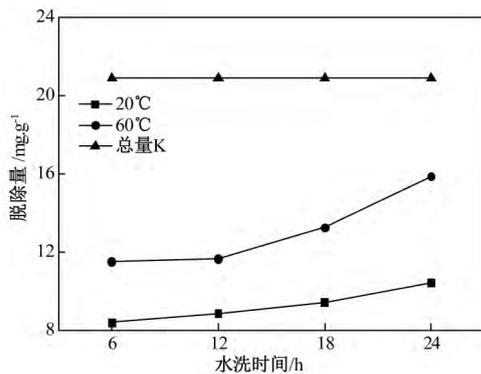


图5 小麦秸秆不同水洗时间水溶钾脱除量变化

2.3.3 粒径

小麦秸秆不同粒径水溶性K脱除量变化如图6所示。水洗时间6h,搅拌速度为450 r/min,随小麦秸秆粒径减小,水溶性K脱除率增大。水洗温度20℃时,粒径从>1.25mm到0.1~0.0125mm,脱除率从36.49%~42.06%,变化较小;水洗温度60℃时,脱除率从42.30%~67.03%,脱除显著。这主要因为粒径越小,增加了小麦秸秆粉末与溶液的接触面积,促进水溶性K的脱除。较低的水洗温度,抑制溶液中分子间的运动,使样品中K元素无法有效挣脱分子间束缚力。

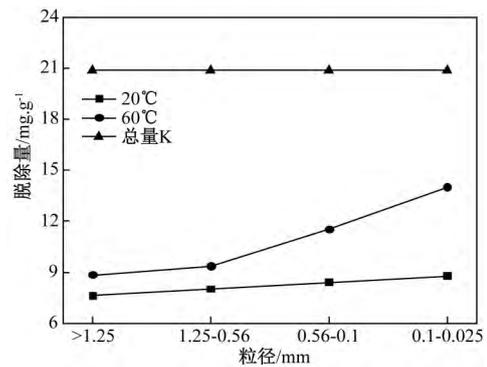


图6 小麦秸秆不同粒径水溶K脱除量变化

2.3.4 搅拌速度

小麦秸秆不同搅拌速率水溶性K脱除量变化如图7所示。水洗时间为6h,粒径为0.56~0.1mm,随着小麦秸秆搅拌速率增大,水溶性K脱除量增大。这主要因为搅拌加强溶液中的扰流作用,提高溶液的扩散作用,使得样品中K元素完全地溶入混合液。水洗温度60℃时,搅拌速率为250 r/min,脱除率为54.04%;搅拌速率为550 r/min,脱除率为59.41%,K的脱除量变化不明显。水洗温度20℃时,搅拌速率为550 r/min,脱除率为45.21%。说明增大搅拌速率不能有效地将样品中K脱除出来。

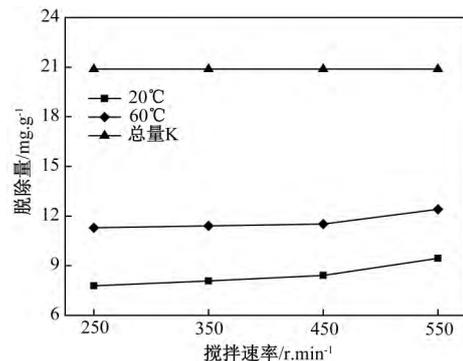


图7 小麦秸秆不同搅拌速率水溶K脱除量变化

2.3.5 影响脱除水溶性K因素的极差分析

实验平均值: A因素的j水平所对应的实验平均值 $K_{Aj} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$ (n为A因素的j水平下实验次数) 极差值为平均值中最大值和最小值的差^[14]。

对影响脱除水溶性K因素采用正交实验,选取4个影响因素,每个因素分为2个水平进行实

验,得到各影响因素下水溶性 K 脱除率大小,如表 5 所示。通过对脱除水溶性 K 影响因素的极差分析得:各因素主次顺序为水洗温度>水洗时间>粒径>搅拌速率,水洗最佳工况条件为水洗温度为 80 °C,水洗时间为 24 h,粒径为 0.56~0.1 mm,搅拌速率为 450 r/min。

表 5 影响脱除水溶性 K 因素极差分析

实验	影响因素				脱除率/%
	水洗温度/°C	水洗时间/h	粒径/mm	搅拌速率/(r·min ⁻¹)	
1	20	24	0.56~0.1	450	50.12
2	40	24	0.56~0.1	450	55.25
3	60	24	0.56~0.1	450	75.98
4	80	24	0.56~0.1	450	78.64
5	20	6	0.56~0.1	450	40.28
6	60	12	0.56~0.1	450	55.76
7	60	18	0.56~0.1	450	63.48
8	20	6	>1.25	450	36.49
9	60	6	>1.25	450	42.30
10	60	6	1.25~0.56	450	44.75
11	20	6	1.25~0.56	450	38.34
12	20	6	0.1~0.025	450	42.06
13	60	6	0.1~0.025	450	66.97
14	60	6	0.56~0.1	250	54.07
15	20	6	0.56~0.1	250	37.28
16	60	6	0.56~0.1	350	54.62
17	20	6	0.56~0.1	350	38.68
18	20	6	0.56~0.1	550	45.21
19	60	6	0.56~0.1	550	59.40
K ₁	41.06	46.19	39.40	45.68	
K ₂	55.25	55.76	41.55	46.65	
K ₃	57.49	63.48	54.52	53.11	
K ₄	78.64	65.00	54.51	52.31	
极差	37.58	18.81	15.15	7.43	
相关性	水洗温度>水洗时间>粒径>搅拌速率				

3 结论

(1) 通过对小麦秸秆、稻壳进行化学萃取实验可知,碱金属主要以 K 为主,并主要是以水溶性的形式存在;碱土金属 Ca、Mg 主要以水溶性和醋酸铵溶性存在。

(2) 小麦秸秆和稻壳中碱金属水溶性 K 主要以 KCl、KNO₃、K₂SO₄、K₃PO₄ 的水合离子形态存在,醋酸铵溶性碱金属主要以醋酸盐形态存在。

小麦秸秆水溶性 K 大约 80% 为 KCl,13% 为 KNO₃,4% 为 K₂SO₄,2% 为 K₃PO₄。

(3) 通过小麦秸秆水溶性 K 影响因素的极差分析可知,各因素主次顺序为水洗温度>水洗时间>粒径>搅拌速率。水洗最佳工况条件为水洗温度 80 °C,水洗时间为 24 h,粒径为 0.56~0.1 mm,搅拌速率为 450 r/min。

参考文献:

- [1] WENHAN CAO, JUN LI, LEO LUELeo, et al. Release of alkali metals during biomass thermal conversion [J]. Energy & Fuels, 2016 (1): 1-3.
- [2] 陈艺文,董毅,魏筠仪. 生物质资源的再利用 [J]. 云南化工, 2018, 45 (3): 12-13.
- [3] 李忠. 生物质秸秆综合利用现状与对策分析 [J]. 中国资源综合利用, 2017, 35 (12): 72-74.
- [4] LI G, WANG C, YAN Y, et al. Release and transformation of sodium during combustion of zhundongcoals [J]. Journal of the Energy Institute, 2016, 89 (1): 48-56.
- [5] 孙俊,周臻,田红,等. 热解过程中生物质内部碱金属的析出规律 [J]. 应用化工, 2018, 47 (7): 905-908.
- [6] 陈晨. 生物质燃烧过程碱金属及痕量元素析出转化研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [7] 宋云彩,李乔同,刘志武,等. 煤/生物质共热解过程中生物质碱金属钾迁移规律 [J]. 太原理工大学学报, 2018, 49 (6): 827-832.
- [8] 赵洁霞. 生物质热解过程中碱金属的析出规律及催化特性研究 [D]. 长沙: 长沙理工大学, 2017.
- [9] PETTERSSON A, ZEVEVHOWEN M. Application of chemical fractionation methods for characterisation of bio-fuels, waste derived fuels and CFB co-combustion fly ashes [J]. Fuel, 2015, 87 (15): 3183-3193.
- [10] CAI J J, WANG S Z, KUANG C, et al. Insight into the kinetic analysis of catalytic combustion for biomass after alkaline metals loaded pretreatment [J]. Fuel 2017, 203 (2): 501-503.
- [11] 龙纪森,叶家铭,宋鑫,等. 生物质燃烧过程中 K 元素的迁移特性 [J]. 燃烧科学与技术, 2018, 24 (5): 471-476.
- [12] 王洋. 生物质模型化合物碱金属的释放及碱金属对灰熔融特性的影响 [D]. 北京: 华北电力大学, 2017.
- [13] 孟晓晓,孙悦,袁皓,等. 不同热解温度下玉米秸秆中碱金属 K 和 Na 的释放及半焦中赋存特性 [J]. 化工学报, 2017, 68 (4): 1600-1607.
- [14] 祁慧,赵永椿,姚斌,等. 水洗脱除准东煤中水溶性钠的影响因素分析 [J]. 热力发电, 2015, 44 (9): 14-18.