

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2022.07.039

# 以负碳排放为目标的生物质灰矿化CO<sub>2</sub>路径研究

晏水平<sup>1,2</sup> 冯 棠<sup>1,2</sup> 段海超<sup>1,2</sup> 纪 龙<sup>1,2</sup> 贺清尧<sup>1,2</sup>

(1. 华中农业大学工学院, 武汉 430070; 2. 农业农村部长江中下游农业装备重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:** 将生物质能源开发利用与碳捕获、利用与封存结合, 可实现CO<sub>2</sub>负排放, 是能源领域降低CO<sub>2</sub>排放的重要技术之一。生物质直接燃烧后产生的生物质灰理论上可吸收并永久封存CO<sub>2</sub>, 但其能否实现负碳排放还需进行深入研究。基于此, 分别在自然状态(空气氛围)、中等CO<sub>2</sub>初始分压(101.3 kPa)和高CO<sub>2</sub>初始分压(300~1400 kPa)条件下开展了生物质灰矿化CO<sub>2</sub>试验, 测试了生物质灰的CO<sub>2</sub>矿化量, 并评估了3种矿化路径的负碳排放量。结果表明, 从空气中吸收CO<sub>2</sub>时, 生物质灰的CO<sub>2</sub>矿化性能最差, 40 d内的最高CO<sub>2</sub>矿化量仅为60.66 g/kg。在中等CO<sub>2</sub>分压101.3 kPa条件下, 可最高实现121.68 g/kg的矿化量, 而初始分压1400 kPa下的CO<sub>2</sub>矿化量可达216.85 g/kg。综合考虑矿化过程的能源消耗和生物质灰运输产生的碳排放及灰的固碳量等因素, 评估了3种生物质灰矿化路径的实际负碳排放量。当生物质灰运输距离小于207 km时, 适合选择中等CO<sub>2</sub>分压矿化路径以获得最大的负碳排放效益; 当运输距离大于207 km时, 建议选择高CO<sub>2</sub>分压矿化路径。

**关键词:** 生物质灰; CO<sub>2</sub>矿化; CO<sub>2</sub>吸收; 碳减排; 负碳排放

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2022)07-0363-07

OSID:



## CO<sub>2</sub> Mineralization Pathway Investigation Using Biomass Ash for Achieving Negative Carbon Emissions

YAN Shuiping<sup>1,2</sup> FENG Liang<sup>1,2</sup> DUAN Haichao<sup>1,2</sup> JI Long<sup>1,2</sup> HE Qingyao<sup>1,2</sup>

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

2. Key Laboratory of Agricultural Equipment in Mid-lower Yangtze River,

Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Combining the development and utilization of bioenergy with carbon capture, utilization and storage (BECCUS) is one of the important methods to reduce CO<sub>2</sub> emissions in the energy field as it can achieve the negative carbon emissions. Biomass ash (BA) generated from the direct combustion of biomass, can be used to absorb and sequester CO<sub>2</sub> permanently. However, the issue adopting biomass ash to achieve the negative carbon emissions should be investigated carefully. CO<sub>2</sub> mineralization performance of biomass ash from atmospheric CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-rich gas streams with a moderate (101.3 kPa) and high CO<sub>2</sub> partial pressure (300~1400 kPa) was experimented in terms of CO<sub>2</sub> sequestration capacity. Moreover, negative carbon emissions of these three mineralization pathways were evaluated as well. Results showed that among all the three pathways, the lowest CO<sub>2</sub> sequestration capacity with 60.66 g/kg after 40 days was acquired when CO<sub>2</sub> came from atmosphere. Comparatively, when the initial CO<sub>2</sub> partial pressure was elevated to about 101.3 kPa (i.e., the moderate CO<sub>2</sub> partial pressure case), the maximum CO<sub>2</sub> sequestration capacity of 121.68 g/kg can be achieved. When CO<sub>2</sub> partial pressure was increased to about 1400 kPa (i.e., the high CO<sub>2</sub> partial pressure case), a CO<sub>2</sub> sequestration capacity of 216.85 g/kg was obtained. The actual negative carbon emissions of three mineralization pathways of biomass ash were assessed by comparing CO<sub>2</sub> emissions reduction ascribed to CO<sub>2</sub> sequestration of biomass ash and CO<sub>2</sub> emissions related to energy consumption in the mineralization process and biomass ash transportation. When the transportation distance of biomass ash was less than 207 km, adopting this mineralization pathway in which CO<sub>2</sub> came from the CO<sub>2</sub>-rich gas streams with a moderate CO<sub>2</sub> partial pressure (101.3 kPa) might be reasonable for achieving a highest negative carbon

收稿日期: 2021-08-08 修回日期: 2021-08-29

基金项目: 湖北省自然科学基金项目(2020CFA107)和国家自然科学基金项目(52076101)

作者简介: 晏水平(1980—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事沼气高值化利用及气体CO<sub>2</sub>分离研究, E-mail: yanshp@mail.hzau.edu.cn

emission. When the transportation distance was above 207 km, the pathway in which CO<sub>2</sub> came from the gases with a high CO<sub>2</sub> partial pressure should be sensible.

**Key words:** biomass ash; CO<sub>2</sub> mineralization; CO<sub>2</sub> absorption; carbon emission reduction; negative carbon emission

## 0 引言

2020年,我国提出了2030年实现碳达峰和2060年前实现碳中和。为实现这一目标,需要大力发展战略性新兴产业的可再生能源。在众多可供选择的可再生能源中,生物质能源的直接利用不会导致大气环境中的CO<sub>2</sub>浓度增加<sup>[1]</sup>,被认为是碳中性的可持续能源。在生物质能源开发与利用过程中开展碳捕集、利用与储存(Bioenergy with carbon capture, utilization and storage,BECCUS),可进一步从沼气、燃生物质烟气等富CO<sub>2</sub>气体中捕集CO<sub>2</sub>,继而实现负碳排放。但生物质直燃电厂、沼气工程和生物质热解工程等生物质能源转化工厂的规模较小,不宜直接采用与燃煤烟气CO<sub>2</sub>捕集与封存相同的技术<sup>[2-3]</sup>。尤其是CO<sub>2</sub>地质封存,需依靠大规模的CO<sub>2</sub>气源<sup>[4]</sup>。采用可持续的小规模碳捕集、利用和储存技术已成为生物质能源工程为碳中和助力的主要途径。

生物质灰是生物质直接燃烧产生的固体残渣<sup>[5]</sup>。目前世界上具有能源应用潜力的生物质年产量约为70亿t,而绝大部分生物质被直接燃烧利用。因此,全球每年可产生约4.76亿t生物质灰<sup>[6-7]</sup>,但由于处理方式限制,目前只能集中堆放或就地掩埋,极易导致环境污染问题<sup>[6,8]</sup>。生物质灰因含有CaO、MgO等碱土金属氧化物,理论上可永久安全地封存CO<sub>2</sub><sup>[9-14]</sup>。若能将生物质灰应用于沼气提纯,将沼气中CO<sub>2</sub>矿化和储存,不仅可以实现CO<sub>2</sub>负排放,还可获得生物天然气来缓解我国天然气的供需矛盾<sup>[15-16]</sup>。但生物质灰CO<sub>2</sub>矿化涉及生物质灰的固碳性能、固碳过程耗能、生物质灰从产地到气源地的运输碳排放等多个影响因素,其能否实现负碳排放还有待进一步研究。为此,本文主要研究典型生物质灰的空气CO<sub>2</sub>矿化、中等CO<sub>2</sub>初始分压矿化和高CO<sub>2</sub>初始分压CO<sub>2</sub>矿化等3种路径的CO<sub>2</sub>矿化性能,并结合生命周期评价方法,评估其负碳排放性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

所使用的生物质灰(Biomass ash,BA)采自于武汉光谷蓝焰新能源股份有限公司的某一生物质清洁

供热工程,该工程以马尾松木材作为唯一原材料进行直接燃烧供热。由于所选生物质灰(锅炉底灰)的粒径分布不均匀,为了研究粒径对生物质灰CO<sub>2</sub>矿化性能的影响,特将生物质灰筛分为以下粒径梯度:G-1(0~0.075mm)、G-2(0.075~0.150mm)、G-3(0.150~0.250mm)和G-4(0.250~0.425mm)。该梯度下生物质灰比表面积依次为3.255、4.568、1.824、1.728m<sup>2</sup>/g,其由比表面积和孔隙度分析仪(TriStar II 3020型)测得。使用X射线荧光光谱仪(Axios型)测定生物质灰主要成分含量,如表1所示<sup>[17]</sup>。

表1 不同粒径生物质灰化学成分

Tab. 1 Chemical components of biomass ash with different particle sizes

化学组分	质量分数/%			
	G-1	G-2	G-3	G-4
CaO	26.50	33.80	29.00	20.00
MgO	4.60	5.55	5.18	3.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.22	5.58	6.86	8.76
SiO <sub>2</sub>	23.00	17.00	22.20	31.50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	2.94	2.81	2.09
K <sub>2</sub> O	3.57	3.33	4.24	5.41
Na <sub>2</sub> O	0.57	0.53	0.87	0.87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.55	5.27	5.56	5.06
SO <sub>3</sub>	0.18	0.79	0.66	0.42
其他	28.79	25.21	22.62	22.19

### 1.2 试验装置与工艺流程

研究中探讨了生物质灰的3种矿化路径,即空气CO<sub>2</sub>矿化、中等CO<sub>2</sub>分压CO<sub>2</sub>矿化和高CO<sub>2</sub>分压CO<sub>2</sub>矿化。

#### 1.2.1 生物质灰空气CO<sub>2</sub>矿化

为模拟生物质灰在自然状态下从空气中吸收CO<sub>2</sub>而矿化的情形,选择如图1所示的试验流程。共设置6组试验,每组均取10g生物质灰(G-3粒径)放入培养皿中,然后向其中加入不同质量的蒸馏水,并混合均匀,制备出含水率分别为0、20%、30%、40%、50%和60%的6组样品,从而模拟不同含水率的生物质灰,此时堆积厚度约为2mm。每组试验设置7个重复,以保证结果的准确性。最后,将所有处理好的样品置于恒温恒湿箱中40d,每隔2~3d取出称量一次,若有质量减少则添加去离子水补充。每隔10d取样一次。40d后,测定矿化后的生

物质灰特性,计算CO<sub>2</sub>矿化性能。此外,当含水率为20%时,也研究了堆积厚度(2、4、6、8、10 mm)对CO<sub>2</sub>矿化性能的影响。

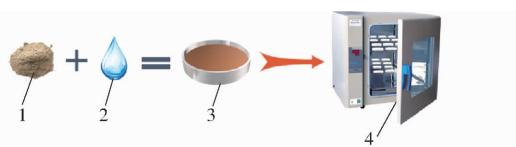


图1 生物质灰的空气CO<sub>2</sub>矿化流程图

Fig. 1 Schematic diagram of atmospheric CO<sub>2</sub> mineralization by biomass ash

1. 生物质灰 2. 蒸馏水 3. 生物质灰浆体 4. 恒温恒湿培养箱

### 1.2.2 中等CO<sub>2</sub>分压下生物质灰CO<sub>2</sub>矿化

在生物质灰的实际CO<sub>2</sub>矿化中,一般需要对沼气等含CO<sub>2</sub>气体进行加压,通过增加气相CO<sub>2</sub>分压来提高矿化性能。在此讨论了中等CO<sub>2</sub>分压条件下的生物质灰CO<sub>2</sub>矿化性能。研究中,采用常压纯CO<sub>2</sub>气体(101.3 kPa)来模拟具有中等CO<sub>2</sub>初始分压的加压气体。在此试验条件下,相当于将沼气(CO<sub>2</sub>体积分数为40%)加压至约250 kPa。试验流程如图2所示。

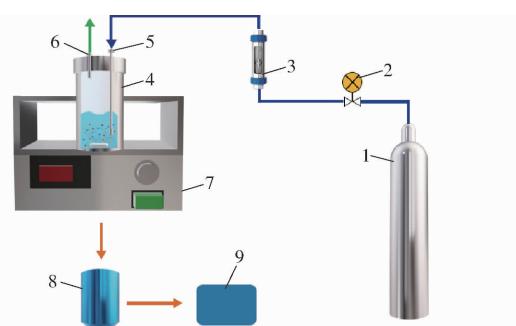


图2 中等CO<sub>2</sub>分压下生物质灰CO<sub>2</sub>矿化流程图

Fig. 2 Flow chart of CO<sub>2</sub> mineralization of biomass ash under moderate CO<sub>2</sub> partial pressure

1. CO<sub>2</sub>气瓶 2. 控制阀 3. 气体流量计 4. 鼓泡反应器 5. CO<sub>2</sub>入口 6. CO<sub>2</sub>出口 7. 磁力搅拌器 8. 固液分离装置 9. CO<sub>2</sub>吸收能力测定装置

首先,向G-3粒径的生物质灰中加入一定质量的蒸馏水,制备出生物质灰浆体,其中生物质灰浆的液固比(质量比)设定为99、49、19、9和4。然后,将总质量为200 g的浆体置入鼓泡反应器中,调节磁力搅拌器的转速为600 r/min,并在常温常压下将纯CO<sub>2</sub>直接泵入鼓泡反应器中,直至达到CO<sub>2</sub>吸收饱和。在每次运行结束时,将CO<sub>2</sub>吸收饱和后的灰浆在离心机中以3 000 r/min的速度离心15 min,分离出的固相在60℃热风干燥箱中干燥至质量恒定,而分离出的上清液则直接检测。每个CO<sub>2</sub>吸收试验进行两次。上清液的CO<sub>2</sub>负荷和固体中的CO<sub>2</sub>封存量由经典酸滴定法确定<sup>[18-19]</sup>。此外,还在液固

比19的条件下探究了生物质灰粒径分布对CO<sub>2</sub>矿化性能的影响。

### 1.2.3 高CO<sub>2</sub>分压下生物质灰CO<sub>2</sub>矿化

采用加压纯CO<sub>2</sub>气体模拟了高CO<sub>2</sub>分压条件(300~1 400 kPa)。此时,相当于将典型沼气加压至750~3 500 kPa情形。试验流程如图3所示。

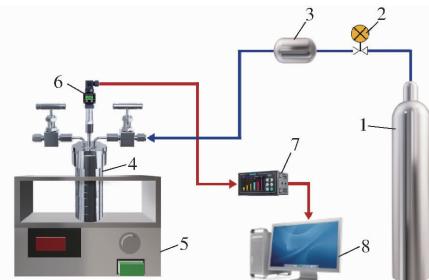


图3 高CO<sub>2</sub>分压下生物质灰CO<sub>2</sub>矿化流程图

Fig. 3 Schematic diagram of CO<sub>2</sub> mineralization by biomass ash under high CO<sub>2</sub> partial pressure

1. CO<sub>2</sub>气瓶 2. 控制阀 3. 气体缓冲罐 4. 高压反应釜 5. 磁力搅拌器 6. 压力传感器 7. 无纸记录仪 8. 计算机

首先,用G-3粒径的生物质灰制备出液固比为9且总质量为200 g的生物质灰浆,并将其置入不锈钢高压反应釜中,然后打开CO<sub>2</sub>气瓶,在一定压力(300、500、1 000、1 400 kPa)下将纯CO<sub>2</sub>注入到高压反应釜中,当达到设定压力后,封闭反应釜。随后通过机械搅拌(600 r/min)强化生物质灰与气体的接触,并保持约10 h。在注入CO<sub>2</sub>前需向反应釜中通入N<sub>2</sub>将反应釜排空。在反应过程中,系统的实时压力由压力传感器监测并通过无纸记录仪将数据保存在计算机上,用于计算生物质灰在试验过程中的CO<sub>2</sub>矿化量。考虑到部分CO<sub>2</sub>在矿化过程中会溶解在水中,因此还进行了空白溶液的对照试验。

## 1.3 数据分析

### 1.3.1 生物质灰CO<sub>2</sub>矿化性能

在空气中的CO<sub>2</sub>矿化和中等CO<sub>2</sub>分压矿化中,液相的CO<sub>2</sub>吸收能力计算公式为

$$m_{L-CO_2} = (\alpha_s - \alpha_i) M_{CO_2} V_T \quad (1)$$

式中  $m_{L-CO_2}$ ——生物质灰浆中液相总的CO<sub>2</sub>净吸收量,g  
 $\alpha_s$ ——CO<sub>2</sub>吸收饱和后液相CO<sub>2</sub>负荷,mol/L  
 $\alpha_i$ ——CO<sub>2</sub>吸收饱和前液相CO<sub>2</sub>负荷,mol/L

$M_{CO_2}$ ——CO<sub>2</sub>摩尔质量,g/mol

$V_T$ ——矿化过程中所用液体总体积,L

在式(1)中,液相的CO<sub>2</sub>负荷可通过标准滴定法测定<sup>[18]</sup>。

矿化过程中生物质灰的CO<sub>2</sub>实际封存能力计算公式为

$$m_{\text{CO}_2} = m_{\text{s}-\text{CO}_2} + \frac{m_{\text{l}-\text{CO}_2}}{m_{\text{BA}}} \quad (2)$$

其中

$$m_{\text{s}-\text{CO}_2} = m_c - m_i \quad (3)$$

式中  $m_{\text{s}-\text{CO}_2}$  —— 固相的净  $\text{CO}_2$  封存能力, g/kg

$m_i$  ——  $\text{CO}_2$  吸收饱和前固相  $\text{CO}_2$  质量比, g/kg

$m_c$  ——  $\text{CO}_2$  吸收饱和后固相  $\text{CO}_2$  质量比, g/kg

$m_{\text{CO}_2}$  —— 生物质灰  $\text{CO}_2$  实际封存能力, g/kg

$m_{\text{BA}}$  —— 矿化过程中使用的生物质灰质量, kg

其中,  $m_c$  和  $m_i$  可通过标准酸碱滴定法测定<sup>[19]</sup>。

在高  $\text{CO}_2$  分压的矿化研究中, 生物质灰的  $\text{CO}_2$  实际封存能力计算公式为<sup>[20]</sup>

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{m_{\text{BA}}} M_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

其中

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{Mineralization}} V_{\text{CO}_2}}{RT} \quad (5)$$

$$P_{\text{Mineralization}} = P_{\text{Total}} - P_{\text{Black}} \quad (6)$$

式中  $P_{\text{Mineralization}}$  —— 生物质灰矿化所导致的系统压降, kPa

$P_{\text{Total}}$  —— 系统总压降, kPa

$P_{\text{Black}}$  —— 空白溶液导致的系统压降, kPa

$n_{\text{CO}_2}$  —— 所吸收的  $\text{CO}_2$  物质的量, mol

$V_{\text{CO}_2}$  —— 反应釜中  $\text{CO}_2$  的实际体积, L

$R$  —— 气体常数, 取 8.134 J/(mol·K)

$T$  —— 温度, K

### 1.3.2 负碳排放量估算

采用全生命周期评估进行负碳排放量估算。全生命周期评估包括系统边界界定、清单分析、影响评价和结果解释等步骤。由于生物质灰的  $\text{CO}_2$  矿化过程可能发生在自然状态和生物质能源工厂中, 涉及的边界具有不确定性, 且过程较复杂, 因此本文仅考虑了  $\text{CO}_2$  矿化过程中的能源投入、生物质灰转运投入和生物质灰的实际  $\text{CO}_2$  封存量等主要因素, 忽略了设备建设和产品最终使用过程中可能导致的温室气体排放。

生物质灰在空气、中等  $\text{CO}_2$  分压(101.3 kPa)和高  $\text{CO}_2$  分压(1400 kPa)下的  $\text{CO}_2$  矿化过程能耗分别假设为 1.00、44.45、213.89 kW·h/t<sup>[21-22]</sup>。不同电能来源下, 在生命周期内的温室气体排放量如下: 煤炭为 0.960 kg/(kW·h), 天然气为 0.440 kg/(kW·h), 生物质能为 0.140 kg/(kW·h), 核能为 0.066 kg/(kW·h), 太阳能光伏为 0.032 kg/(kW·h), 水能为 0.010 kg/(kW·h), 风能为 0.009 kg/(kW·h)<sup>[23-24]</sup>。生物质灰采用柴油货车进行运输, 运输过程所产生的碳排放量为 0.157 kg/(t·km)<sup>[21]</sup>。

当综合考虑生物质灰的  $\text{CO}_2$  矿化性能、生物质

灰运输及矿化耗能所导致的  $\text{CO}_2$  排放量时, 矿化每吨  $\text{CO}_2$  所能实现的实际负碳排放量计算公式为

$$Q_{\text{NCE}} = 1000 - Q_c E_i - r Q_{\text{CO}_2} Q_{\text{BA}} \quad (7)$$

式中  $Q_c$  —— 单位电耗所产生的碳排放量, kg/(kW·h)

$E_i$  —— 第  $i$  种矿化路径情形下单位  $\text{CO}_2$  矿化所消耗的电能, kW·h/t

$Q_{\text{CO}_2}$  —— 生物质灰运输中的碳排放量, kg/(t·km)

$r$  —— 运输距离, km

$Q_{\text{BA}}$  —— 单位质量  $\text{CO}_2$  矿化所需的生物质灰量, t/t

$Q_{\text{NCE}}$  —— 矿化每吨  $\text{CO}_2$  的实际负碳排放量, kg/t

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物质灰的空气 $\text{CO}_2$ 矿化性能

生物质灰在空气中的  $\text{CO}_2$  矿化性能如图 4 所示。由图 4 可知, 生物质灰的  $\text{CO}_2$  矿化量(实际封存能力)随着矿化时间的延长而增加, 且生物质灰的含水率对矿化性能有较大影响。当采用干生物质灰(即含水率为 0)时, 40 d 后的  $\text{CO}_2$  矿化量仅为 8.15 g/kg。当生物质灰含水率为 20% 时, 40 d 后可达到 60.66 g/kg。但是, 随着含水率的进一步增加, 生物质灰的  $\text{CO}_2$  矿化量反而呈现下降趋势。如在 40 d 时, 30% 含水率下的  $\text{CO}_2$  矿化量降至 37.28 g/kg, 而当含水率提高到 60% 时,  $\text{CO}_2$  矿化量则大幅降至 23.41 g/kg。

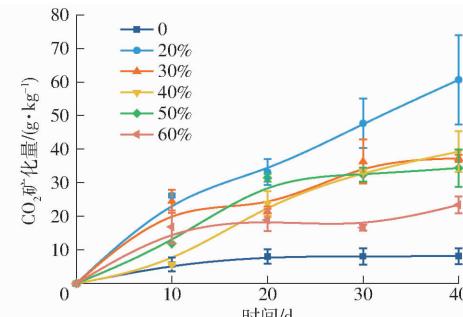


图 4 不同含水率和矿化时间的生物质灰  $\text{CO}_2$  矿化量曲线(堆积厚度 2 mm)

Fig. 4  $\text{CO}_2$  sequestration capacities of biomass ash affected by water content and mineralization time when accumulation thickness was 2 mm

在低含水率条件下, 空气中  $\text{CO}_2$  与灰中有效固碳成分的反应受到限制, 属于典型的气固反应, 反应速率较慢<sup>[25]</sup>。灰含水率增加后, 一方面可加速灰中碱性金属元素的浸出, 另一方面可促进  $\text{CO}_2$  在液相中溶解, 继而加速  $\text{CO}_2$  的封存<sup>[26]</sup>。但含水率过高时, 并不利于  $\text{CO}_2$  矿化, 原因可能在于无搅拌情形下, 生物质灰易沉积结块, 从而导致生物质灰中的孔

隙系统堵塞, 阻碍了 CO<sub>2</sub> 扩散, 进而抑制了矿化反应的进行<sup>[20]</sup>。

当含水率为 20% 时, 生物质灰堆积厚度对其 CO<sub>2</sub> 矿化量的影响如图 5 所示。生物质灰的堆积厚度越大, 气固总接触面积越小, 且 CO<sub>2</sub> 的传质阻力越大<sup>[20]</sup>, 因而生物质灰的 CO<sub>2</sub> 吸收性能越差。如当堆积厚度由 2 mm 增加至 10 mm 时, 生物质灰的 CO<sub>2</sub> 矿化量从 58.60 g/kg 降低至 32.15 g/kg, 降低了 45%。但是, 在自然矿化中, 难以保证较小的生物质灰堆积厚度, 因而需要对矿化性能进行强化。

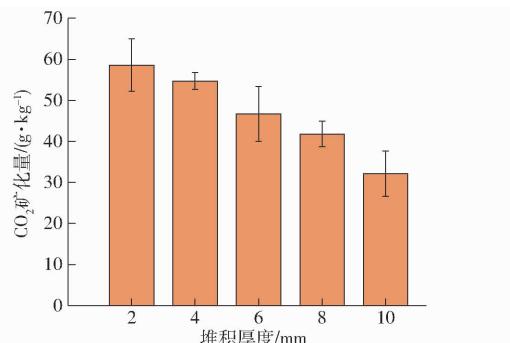


图 5 堆积厚度对生物质灰 CO<sub>2</sub> 矿化量的影响  
(含水率 20%)

Fig. 5 Effect of accumulation thickness on CO<sub>2</sub> sequestration capacity of biomass ash with 20% water content

## 2.2 中等 CO<sub>2</sub> 分压下生物质灰 CO<sub>2</sub> 矿化性能

不同液固比和灰粒径条件下, 生物质灰在中等 CO<sub>2</sub> 分压(101.3 kPa)下的 CO<sub>2</sub> 矿化性能如图 6 所示。由图 6 可知, CO<sub>2</sub> 矿化量随液固比的减小而降低, 当液固比为 99 时, CO<sub>2</sub> 矿化量可达 121.68 g/kg。当液固比减小至 4 时, CO<sub>2</sub> 矿化量降至 41.52 g/kg, 下降了 65.88%。主要原因在于较少的液体量减少了生物质灰中可与 CO<sub>2</sub> 进行化学反应的钙、镁等碱土金属元素的浸出量<sup>[27]</sup>。

粒径对生物质灰矿化特性的影响如图 6 所示。G-2 粒径(0.075~0.150 mm)生物质灰的 CO<sub>2</sub> 矿化性能最好, 液固比 19 下的 CO<sub>2</sub> 矿化量可达 90.25 g/kg。在相同反应条件下, 生物质灰的 CO<sub>2</sub> 矿化性能主要受生物质灰的化学组成(主要是 CaO 和 MgO 含量)、颗粒与液体的接触面积及颗粒的团聚特性等影响<sup>[20,28]</sup>。粒径越大, 生物质灰的比表面积越小, 其与液体接触的液-固接触面积越小, 从而降低了 CO<sub>2</sub> 与生物质灰中碱性元素反应的传质面积, 导致生物质灰的 CO<sub>2</sub> 矿化性能受到限制<sup>[29~30]</sup>。因此, 与 G-1 粒径生物质灰相比, 尽管 G-3 粒径生物质灰具有更高的 CaO 和 MgO 含量, 但 G-3 粒径生物质灰的比表面积更低(1.824 m<sup>2</sup>/g), 从而导致

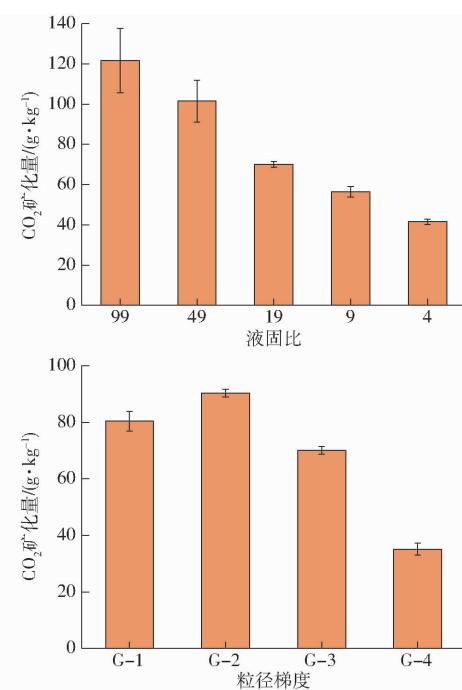


图 6 中等分压时生物质灰浆的液固比与生物质灰粒径对 CO<sub>2</sub> 矿化量的影响

Fig. 6 Effects of weight ratio of solid to water and particle size of biomass ash on CO<sub>2</sub> sequestration capacities under medium CO<sub>2</sub> partial pressure

G-3 粒径生物质灰的 CO<sub>2</sub> 矿化能力略低。

## 2.3 高 CO<sub>2</sub> 分压下生物质灰 CO<sub>2</sub> 矿化性能

生物质灰矿化过程中, 初始 CO<sub>2</sub> 分压(300~1 400 kPa)对 CO<sub>2</sub> 矿化性能的影响如图 7 所示。随着 CO<sub>2</sub> 滞留时间的延长, 生物质灰的 CO<sub>2</sub> 矿化量逐渐增加。同时, CO<sub>2</sub> 分压越高, 达到平衡所需的时间越长, 生物质灰 CO<sub>2</sub> 矿化量越高。当 CO<sub>2</sub> 初始压力为 300~500 kPa 时, 反应可在 200 min 左右达到平衡, 而当 CO<sub>2</sub> 分压增加至 1 400 kPa 时, 需要约 400 min 才达到平衡。

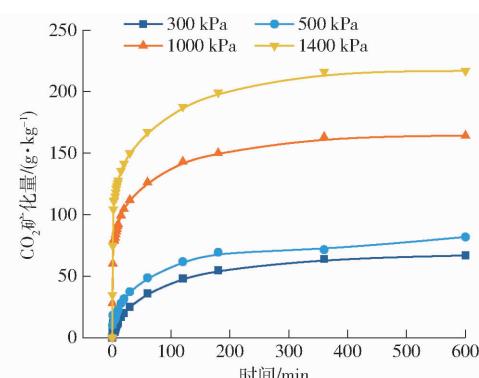


图 7 高 CO<sub>2</sub> 分压条件下生物质灰 CO<sub>2</sub> 矿化量曲线

Fig. 7 CO<sub>2</sub> sequestration capacities of biomass ash under high CO<sub>2</sub> partial pressure

当 CO<sub>2</sub> 初始压力低于 500 kPa 时, CO<sub>2</sub> 矿化量小于 70 g/kg, 低于中等分压(101.3 kPa)情形。这

可能是因为在高压反应釜中进行矿化时,气体未经搅拌,进入液相中的 $\text{CO}_2$ 量较小,进而导致最终 $\text{CO}_2$ 矿化量较低。而当初始 $\text{CO}_2$ 分压提升至1400 kPa时, $\text{CO}_2$ 矿化量可大幅提升至216.85 g/kg,具有良好的矿化性能。但此时,气体加压需要额外的能量投入,也会产生额外碳排放。

## 2.4 不同矿化路径下生物质灰负碳排放性能

为更好地理解生物质灰矿化过程可能带来的负碳排放效益,本文以 $Q_{NCE}$ 为主要指标,对矿化全过程进行了评估,结果如图8所示。

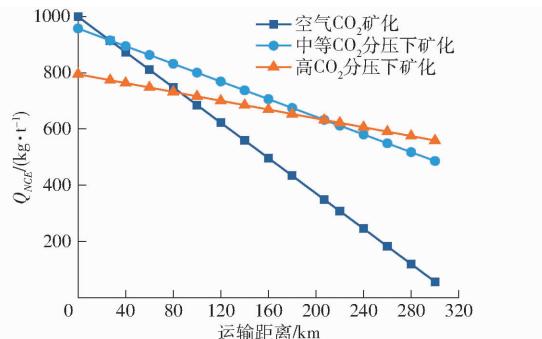


图8 生物质灰运输距离对不同生物质灰矿化路径的负碳排放量影响

Fig. 8 Effect of transport distance of biomass ash on negative carbon emission of different mineralization pathways

根据试验研究结果,假设生物质灰在自然状态、中等 $\text{CO}_2$ 分压(101.3 kPa)和高 $\text{CO}_2$ 分压(1400 kPa)条件下的 $\text{CO}_2$ 矿化量分别为50、100、200 g/kg。生物质灰运输过程中的碳排放量与运输距离和灰的质量相关。由图8可知,当运输距离小于27 km时,空气 $\text{CO}_2$ 矿化路径的负碳排放量最高,中等分压矿化路径次之,高分压矿化路径最差。但是,在实际空气 $\text{CO}_2$ 矿化工程中,生物质灰的实际堆积厚度并不可能达到试验中的理想状态,因而实际负碳排放量低于理论值。同时,生物质灰的集中堆放处理还极易导致环境污染问题。因此,在运输距离小于27 km的情况下,可能更适合选择中等 $\text{CO}_2$ 分压矿化路径。

当运输距离为27~207 km时,中等分压 $\text{CO}_2$ 矿化路径可实现最高的负碳排放量。而当运输距离大于207 km时,高分压下 $\text{CO}_2$ 矿化路径的负碳排放量最高。显然,需要根据生物质灰产地与矿化及应用地点的距离来选择合适的矿化路径。

由式(7)可知,除了受生物质灰运输距离的影响外,不同生物质灰矿化路径的实际负碳排放量还受矿化能耗及电能来源的影响。显然,能耗越高,实际负碳排放量越低。而相同能耗下,可再生能源的碳排放量低于化石能源电能情形,因而负碳排放量更高。当运输距离为100 km时,采用不

同电能来源时,矿化每吨 $\text{CO}_2$ 的实际负碳排放量如图9所示。由于生物质灰空气 $\text{CO}_2$ 矿化时的能耗最低,电能消耗所产生的碳排放占比较低,因而电能来源对此种路径下的负碳排放量影响并不显著。与此相比,无论是中等分压矿化,还是高分压矿化,矿化能耗大幅上升,电能消耗所产生的碳排放量占比大幅提升,因而电能来源对矿化过程的负碳排放量影响显著。由图9可知,采用生物质能、太阳能等可再生能源生产电能时,生产过程中的碳排放量小,因而可比煤电或天然气发电情形获得更大的负碳排放量。显然,在生物质电厂中利用生物质灰矿化 $\text{CO}_2$ 时,更有利于负碳排放目标的达成。

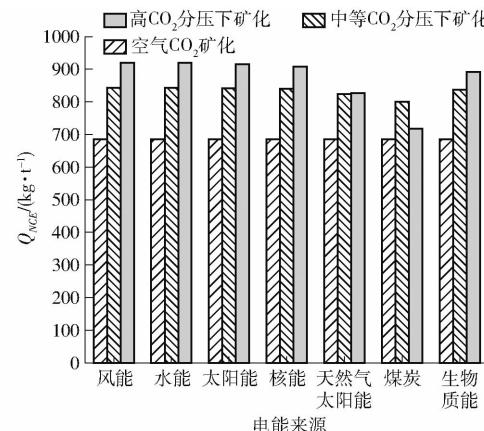


图9 生物质灰矿化中电能来源对生物质灰矿化路径的负碳排放量影响

Fig. 9 Effect of electricity resource on actual negative carbon emission of  $\text{CO}_2$  mineralization pathway of biomass ash

## 3 结论

(1)生物质灰在空气中的 $\text{CO}_2$ 矿化性能受含水率、堆积厚度等因素的影响。当堆积厚度为2 mm、灰含水率为20%时,生物质灰矿化40 d后的 $\text{CO}_2$ 矿化量可达到60.66 g/kg。

(2)在中等 $\text{CO}_2$ 分压(101.3 kPa)的生物质灰矿化路径中, $\text{CO}_2$ 矿化量随液固比减小而降低,且生物质灰化学组分和粒径对矿化量也有显著影响。

(3)在高 $\text{CO}_2$ 分压条件下的生物质灰矿化路径中,初始 $\text{CO}_2$ 分压越大,生物质灰 $\text{CO}_2$ 矿化量越高。当分压达到1400 kPa时,生物质灰矿化量可达到216.85 g/kg。

(4)当生物质灰运输距离小于207 km时,适合选择中等 $\text{CO}_2$ 分压的矿化路径,以获得更高的负碳排放量。当运输距离大于207 km,应选择高 $\text{CO}_2$ 分压的矿化路径。在生物质灰 $\text{CO}_2$ 矿化中使用可再生能源有助于获得更高的负碳排放量。

## 参 考 文 献

- [1] 蒋剑春. 生物质能源应用研究现状与发展前景[J]. 林产化学与工业, 2002, 22(2): 75–80.  
JIANG Jianchun. Prospect on research and development of biomass energy utilization [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2002, 22(2): 75–80. (in Chinese)
- [2] YI Q, ZHAO Y, HUANG Y, et al. Life cycle energy-economic-CO<sub>2</sub> emissions evaluation of biomass/coal, with and without CO<sub>2</sub> capture and storage, in a pulverized fuel combustion power plant in the United Kingdom [J]. Applied Energy, 2018, 225(30): 258–272.
- [3] HU B, ZHANG Y, LI Y, et al. Can bioenergy carbon capture and storage aggravate global water crisis? [J]. Science of the Total Environment, 2020, 714(12): 136856.
- [4] 黄斌, 刘练波, 许世森. 二氧化碳的捕获和封存技术进展[J]. 中国电力, 2007, 40(3): 14–17.  
HUANG Bin, LIU Lianbo, XU Shisen. Evolution of CO<sub>2</sub> capture and sequestration technology [J]. Electric Power, 2007, 40(3): 14–17. (in Chinese)
- [5] 贺清尧, 冉毅, 刘璐, 等. 生物质灰致沼液氮磷脱除研究[J]. 农业机械学报, 2017, 48(1): 237–244, 251.  
HE Qingyao, RAN Yi, LIU Lu, et al. Ammonia nitrogen and phosphorous removal from biogas slurry induced by biomass ash addition [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(1): 237–244, 251. (in Chinese)
- [6] 李丹琼, 周来, 张谷春, 等. 生物质灰理化特性及其应用于土壤改良的研究进展[J]. 能源环境保护, 2020, 34(1): 1–7.  
LI Danqiong, ZHOU Lai, ZHANG Guchun, et al. Review on the physicochemical properties of biomass ash and its application in soil amelioration and remediation [J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(1): 1–7. (in Chinese)
- [7] VASSILEV S V, VASSILEVA C G, SONG Y C, et al. Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion [J]. Fuel, 2017, 208: 377–409.
- [8] 李廉明, 余春江, 秦建光, 等. 低钾生物质灰肥用价值综述[J]. 农业机械学报, 2010, 41(8): 81–89.  
LI Lianming, YU Chunjiang, QIN Jianguang, et al. Fertilization value of biomass ash with low potassium [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(8): 81–89. (in Chinese)
- [9] VASSILEV S V, BAXTER D, ANDERSEN L K, et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification [J]. Fuel, 2013, 105: 40–76.
- [10] TAN Z, LAGERKVIST A. Phosphorus recovery from the biomass ash: a review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(8): 3588–3602.
- [11] 肖瑞瑞, 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.  
XIAO Ruirui, CHEN Xueli, WANG Fuchen, et al. The physicochemical properties of different biomass ash [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2011, 32(3): 364–369. (in Chinese)
- [12] GUO Y, ZHAO C, CHEN X, et al. CO<sub>2</sub> capture and sorbent regeneration performances of some wood ash materials [J]. Applied Energy, 2015, 137(1): 26–36.
- [13] LÓPEZ-CANO I, CAYUELA M, MONDINI C, et al. Suitability of different agricultural and urban organic wastes as feedstocks for the production of biochar—part 1: physicochemical characterisation [J]. Sustainability, 2018, 10(7): 2265.
- [14] XIE H, YUE H, ZHU J, et al. Scientific and engineering progress in CO<sub>2</sub> mineralization using industrial waste and natural minerals [J]. Engineering, 2015, 1(1): 150–157.
- [15] HE Q, SHI M, LIANG F, et al. B. E. E. F: a sustainable process concerning negative CO<sub>2</sub> emission and profit increase of anaerobic digestion [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(2): 2276–2284.
- [16] 晏水平, 余歌, 浦吉成, 等. 沼气中CO<sub>2</sub>化学吸收传质性能分析与传质系数建模[J]. 农业机械学报, 2018, 49(7): 311–318.  
YAN Shuiping, YU Ge, PU Jicheng, et al. Mass transfer performance and modeling of CO<sub>2</sub> chemical absorption from simulated biogas [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(7): 311–318. (in Chinese)
- [17] FENG L, LIANG F, XU L, et al. Simultaneous biogas upgrading, CO<sub>2</sub> sequestration, and biogas slurry decrement using biomass ash [J]. Waste Management, 2021, 133: 1–9.
- [18] YAN S, FANG M, LUO Z, et al. Regeneration of CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>-rich alkanolamines solution by using reduced thickness and vacuum technology: regeneration feasibility and characteristic of thin-layer solvent [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2009, 48(1): 515–523.
- [19] JI L, YU H, LI K, et al. Integrated absorption-mineralisation for low-energy CO<sub>2</sub> capture and sequestration [J]. Applied Energy, 2018, 225(30): 356–366.
- [20] UKWATTAGE N L, RANJITH P G, WANG S H. Investigation of the potential of coal combustion fly ash for mineral sequestration of CO<sub>2</sub> by accelerated carbonation [J]. Energy, 2013, 52: 230–236.
- [21] PERTL A, MOSTBAUER P, OBERSTEINER G. Climate balance of biogas upgrading systems [J]. Waste Management, 2010, 30(1): 92–99.
- [22] STARR K, GABARRELL X, VILLALBA G, et al. Life cycle assessment of biogas upgrading technologies [J]. Waste Management, 2012, 32(5): 991–999.
- [23] AMPONSAH N Y, TROLDBORG M, KINGTON B, et al. Greenhouse gas emissions from renewable energy sources: a review of lifecycle considerations [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 39: 461–475.

- measurement[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2015, 50(8): 1718–1725.
- [13] SHAIK S, SAMINATHAN A, SHARMA D, et al. Monitoring microbial growth on a microfluidic lab-on-chip with electrochemical impedance spectroscopic technique[J]. Biomedical Microdevices, 2021, 23(2): 1–12.
- [14] 李伟明, 王鹏, 陈天浩, 等. 基于阻抗特性和神经网络的鸡胸肉冻融次数鉴别方法[J]. 农业工程学报, 2014, 30(7): 250–257.
- LI Weiming, WANG Peng, CHEN Tianhao, et al. Classification of chicken breasts with different freezing-thawing cycles by impedance properties and artificial neural networks[J]. Transactions of the CSAE, 2014, 30(7): 250–257. (in Chinese)
- [15] ZHAO Xin, ZHUANG Hong, YOON S C, et al. Electrical impedance spectroscopy for quality assessment of meat and fish: a review on basic principles, measurement methods, and recent advances[J]. Journal of Food Quality, 2017, 2017: 1–16.
- [16] 彭见林, 李慧勤, 高瑞萍, 等. 电阻抗技术在肉品品质控制中的应用[J]. 食品科学, 2011, 32(5): 326–330.
- PENG Jianlin, LI Huiqin, GAO Ruiping, et al. A review on applications of electrical impedance technology in quality control of meat[J]. Food Science, 2011, 32(5): 326–330. (in Chinese)
- [17] BAI Xue, HOU Jumin, WANG Lu, et al. Electrical impedance analysis of pork tissues during storage[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2018, 12(1): 164–172.
- [18] 沈慧星, 陶涵虓, 潘慧瑶, 等. 基于单片机系统和生物阻抗的鱼体贮藏方式检测技术[J]. 农业机械学报, 2021, 52(1): 333–337.
- SHEN Huixing, TAO Hanxiao, PAN Huiyao, et al. Detection technology for fish storage method based on single-chip computer system and biological impedance[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021, 52(1): 333–337. (in Chinese)
- [19] JONES D M, SMALLWOOD R H, HOSE D R, et al. Modelling of epithelial tissue impedance measured using three different designs of probe[J]. Physiological Measurement, 2003, 24(2): 605–623.
- [20] DE JESÚS C, HERNÁNDEZ-CORONADO G, GIRÓN J, et al. Classification of unaltered and altered dry-cured ham by impedance spectroscopy: a preliminary study[J]. Meat Science, 2014, 98(4): 695–700.
- [21] 王智运, 赵硕峰, 邓亲恺, 等. 生物组织穿刺电极的设计及其结构对电阻抗测量的影响[J]. 中国生物医学工程学报, 2011, 30(3): 468–471.
- WANG Zhiyun, ZHAO Shufeng, DENG Qinkai, et al. Implementation of impedance measurement electrode for biologic tissue puncture and initial measurement[J]. Chinese Journal of Biomedical Engineering, 2011, 30(3): 468–471. (in Chinese)
- [22] 张军, 李小昱, 王为华, 等. 淡水鱼鲜度检测系统的阻抗特性测试[J]. 农业机械学报, 2007, 38(9): 103–107.
- ZHANG Jun, LI Xiaoyu, WANG Weihua, et al. Measurment of bio-impedance characteristic of freshwater fish based on virtual instrument[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007, 38(9): 103–107. (in Chinese)
- [23] 黄仲曦, 邓亲恺, 郭云波, 等. 一种新的六电极人体阻抗测量方法[J]. 中国医学物理学杂志, 2000, 17(3): 189–191.
- HUANG Zhongxi, DENG Qinkai, GUO Yunbo, et al. A new technique of bioelectrical impedance measure with six electrode [J]. Chinese Journal of Medical Physics, 2000, 17(3): 189–191. (in Chinese)
- [24] KARKI B, WI H, MCEWAN A, et al. Evaluation of a multi-electrode bioimpedance spectroscopy tensor probe to detect the anisotropic conductivity spectra of biological tissues[J]. Measurement Science and Technology, 2014, 25(7): 75702.
- [25] 单珂, 刘照阳, 王芳, 等. 基于八电极的生物电阻抗分析检测系统设计[J]. 软件导刊, 2018, 17(8): 141–143.
- SHAN Ke, LIU Zhaoyang, WANG Fang, et al. Design of electrical impedance analysis system based on eight electrodes[J]. Software Guide, 2018, 17(8): 141–143. (in Chinese)
- [26] NGUYEN D T, KOSOBRODOV R, BARRY M A, et al. Electrode-skin contact impedance: in vivo measurements on an ovine model[J]. Journal of Physics Conference Series, 2013, 434(1): 012023.

---

(上接第369页)

- [24] YE W, HUANG J, LIN J, et al. Environmental evaluation of bipolar membrane electrodialysis for NaOH production from wastewater: conditioning NaOH as a CO<sub>2</sub> absorbent[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 144: 206–214.
- [25] DANANJAYAN R R T, KANDASAMY P, ANDIMUTHU R. Direct mineral carbonation of coal fly ash for CO<sub>2</sub> sequestration [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112: 4173–4182.
- [26] REDDY K J, WEBER H, BHATTACHARYYA P, et al. Instantaneous capture and mineralization of flue gas carbon dioxide: pilot scale study[J]. Nature Precedings, 2010, 5404(1): 1–11.
- [27] DRI M, SANNA A, MAROTO-VALER M M. Mineral carbonation from metal wastes: effect of solid to liquid ratio on the efficiency and characterization of carbonated products[J]. Applied Energy, 2014, 113(3): 515–523.
- [28] WANG W, ZHENG Y, LIU X, et al. Characterization of typical biomass ashes and study on their potential of CO<sub>2</sub> fixation [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(9): 6047–6052.
- [29] POLETTINI A, POMI R, STRAMAZZO A. Carbon sequestration through accelerated carbonation of BOF slag: influence of particle size characteristics[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 298: 26–35.
- [30] JI L, YU H, ZHANG R, et al. Effects of fly ash properties on carbonation efficiency in CO<sub>2</sub> mineralisation [J]. Fuel Processing Technology, 2019, 188(1): 79–88.