

灰化温度对生物质灰特性与沾污结渣的影响

姚锡文 许开立 徐晓虎

(东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110819)

摘要: 利用激光粒度、X射线荧光、扫描电镜、热重和差热分析等手段对花生壳和玉米芯在 600℃ 和 815℃ 下成灰灰样的粒度分布、化学组成、微观形态、热重行为以及沾污结渣特性进行了全面试验研究。试验结果表明:灰化温度对灰特性影响显著,对沾污结渣影响较小;灰化温度升高,粒度减小,总失重降低,K、Na 和 Cl 的含量降低,而 Si、Ca 含量未见明显变化;600℃ 花生壳灰仍保持原始骨架,而 815℃ 灰的破碎程度较高,且有 SiO₂ 晶体析出;600℃ 玉米芯灰发生熔融,而 815℃ 灰存在严重结渣;600℃ 灰的主要失重发生在 300 ~ 600℃,并且差热曲线呈现剧烈的放热峰,表明灰的软化或熔融伴随放热;815℃ 玉米芯灰在 600 ~ 800℃ 之间的失重则是由活泼碱金属氯化物挥发以及碳酸盐高温分解造成。

关键词: 生物质灰;灰化温度;灰特性;沾污结渣;碱金属

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)01-0182-08

Influence of Ashing Temperature on Slagging and Fouling Characteristics of Biomass Ash

Yao Xiwen Xu Kaili Xu Xiaohu

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The particle size distribution, chemical composition, microstructure, thermogravimetric behavior and the slagging and fouling characteristics of the peanut shell ash (PSA) and corncob ash (CCA) prepared by ashing at 600℃ and 815℃ were comprehensively studied by using techniques like laser particle size analyzer (LPSA), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM) and thermal gravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA). It was presented that ashing temperature had a remarkable effect on the properties. Whereas, it had no obvious effects on the slagging and fouling characteristics. Both the granularity and the total weight loss decreased with the increase of ashing temperature. The contents of K, Na and Cl gradually reduced with the increase of ashing temperature. However, the contents of Si and Ca had no obvious variation. The 600℃ PSA still maintained the original skeleton of peanut shell biomass. The broken degree of 815℃ PSA was much more serious than that of 600℃ PSA. A small amount of SiO₂ crystal was found in 815℃ PSA. For CCA, there was an obvious fusion phenomenon in the 600℃ ash while the 815℃ ash presented serious slagging characteristics. For 600℃ biomass ashes, the main weight loss occurred within 300 ~ 600℃ and the differential thermal curve showed an intense exothermic peak in this temperature range. It indicated that the soften or melt process of ash was accompanied with the exothermic reaction. For 815℃ CCA, the weight loss between 600 ~ 800℃ was considered to be caused by the volatilization of lively alkali metal chloride as well as the decomposition of unstable carbonates when under high temperature.

Key words: biomass ash; ashing temperature; ash characteristics; slagging and fouling; alkali metal

收稿日期: 2015-08-01 修回日期: 2015-10-13

基金项目: 农业部农村能源综合建设项目(2015-36)和辽宁省自然科学基金项目(2013020137)

作者简介: 姚锡文(1987—),男,博士生,主要从事生物质热解气化、燃气净化等相关安全问题研究,E-mail: yxw_20061005@126.com

通信作者: 许开立(1965—),男,教授,博士生导师,主要从事系统安全分析评价、生物质气化事故机理研究,E-mail: kaili_xu@aliyun.com

引言

煤炭、石油和天然气在世界能源结构中占据主要地位,而随着工业和经济的快速发展,这些一次性化石燃料的供应日趋紧张。可持续发展和日益增长的燃料需求量迫使开发多元化的可再生能源,而生物质能作为重要的可再生能源,因其分布广、产量大、低碳、低硫、可再生而备受关注^[1-2]。现代生物质能利用是指借助热化学、生物化学等手段,通过一系列转化技术生产出气、液、固等高品质能源来代替化石燃料,这对保护生态环境、实现可持续发展具有重要意义^[3]。热化学转化作为一种高效的转化途径,主要包括气化、液化、热解和直燃等,是当今生物质能利用的主要方式^[4]。但不可避免的是,在热化学转化过程中产生大量的固体产物为生物质炭, Vassilev 等^[5]估算每年仅直燃产生的生物质炭的含量就高达 4.76 亿 t。

灰化温度不同,生物质中无机元素的挥发性也不同,这些无机成分是生物质灰分的主要来源,因此,灰化温度必然会较大地影响生物质灰的特性,而且,生物质灰中含有熔融温度较低的 K、Na 等碱金属盐,在高温时易发生熔融和挥发,若不加以防治,将造成锅炉、管道等受热面的沾污、结渣和腐蚀等,对生物质能的利用产生严重危害。

近年来,国内外对于生物质灰特性相关方面的研究开展较多,但主要是针对单一种类生物质灰的矿物分布^[5]、熔融特性^[6]、结渣特性^[7]及碱金属迁移规律^[8]等方面,而关于灰化温度对生物质灰特性及沾污结渣特性造成的影响规律的研究报道仍较少, Masia 等^[9]在测定生物质灰的熔融特性时,发现不同灰化温度下,灰中无机盐的挥发量不同,对所制得的生物质灰的熔融温度产生较大影响; Szemmelveisz 等^[10]利用热重分析研究生物质灰在升温过程中的质量变化规律,发现不同灰化温度下的

生物质灰的烧结和结渣程度不同;何芳等^[11]研究了灰化温度在 400~800℃ 范围内,生物质灰元素的水溶性随灰化温度的升高而降低;张军等^[12]和肖瑞瑞等^[13]研究了木屑、稻草、棉花秆等生物质灰的特性,发现其与灰化温度有着密切关系。

为了较全面地探讨灰化温度对不同生物质灰特性的影响,并预测不同灰化温度下制得的生物质灰的沾污结渣倾向,本文以花生壳和玉米芯为例,通过应用激光粒度分析仪(Laser particle size analyzer, LPSA)、X 射线荧光光谱仪(X-ray fluorescence, XRF)、扫描电镜(Scanning electron microscopy, SEM)、热重和差热分析(Thermal gravimetric-differential thermal analysis, TG-DTA)等试验方法对比研究不同灰化温度下制得的花生壳灰和玉米芯灰的粒度分布、化学组成、热重行为、微观形态、内部结构和沾污结渣等灰特性方面的信息。

1 试验

1.1 生物质原料

试验制备生物质灰所用原料为花生壳和玉米芯,取自辽宁省辽中县黄土坎村。制备灰样前先将生物质在自然条件下进行风干,然后粉碎并经 100 目筛(粒径小于等于 0.154 mm)筛取所需的生物质颗粒。

采用去离子水洗涤生物质试样,以去除试样中的外源性尘土,从而消除外源性尘土中的碱/碱土金属元素所带来的影响,具体过程为:称取 20 g 样品放入 2 L 的烧杯中,缓慢加入 500 mL 去离子水,利用电动搅拌机在室温条件下持续搅拌 2 h,然后将溶液过滤并采用去离子水反复冲洗样品,直至用 pH 试纸检测溶液呈中性为止,最后将样品放在(110±5)℃ 的干燥箱中干燥 24 h,取出干燥样品放入密封袋中备用。试验用的生物质原料的物料特性见表 1。

表 1 试样的物料特性(质量分数)

Tab. 1 Properties of experimental materials

%

试样	工业分析				元素分析				
	挥发分	水分	固定碳	灰分	C	H	O	N	S
花生壳	69.36	5.03	19.25	6.36	45.18	6.54	39.06	1.27	0.40
玉米芯	73.46	7.21	14.76	4.57	44.66	5.39	40.52	0.82	0.12

1.2 灰样的制取

流化床气化炉或固定床气化炉的热解气化反应温度一般在 650~900℃ 之间,生物质在热解气化过程中,产生生物质灰的温度并不能准确确定,而不同灰化温度下产生的生物质灰的理化特性存在显著差

别,并且灰的性质还会影响到生物质燃烧、热解、气化等过程的产物和其作为副产品使用的功能。

因此,为了研究灰化温度对生物质灰特性及沾污结渣的影响,根据 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》和美国 ASTM E1755-01《生物质工业分析

方法》,确定灰化温度分别为 600℃ 和 815℃,将粉碎后的原料置于江苏省东台市双宇电炉厂生产的 SX2-15-12 型箱式马弗炉中灼烧,每次试验的生物物质加料量相同,均为 (1 ± 0.05) g,待炉温分别升至 600℃ 和 815℃ 后,灼烧 2 h 制备生物质灰,完毕后待炉温降至 200℃ 以下后取出灰皿,放入干燥皿中冷却至常温,最后将制得的生物质灰收集于密闭容器中。

1.3 试验设备及内容

采用日本理学公司的 ZSX100e 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 分析灰成分;采用德国蔡司公司的 Ultra Plus 型场发射扫描电镜 (SEM) 研究灰样的微观形态特征;采用德国耐驰公司的 STA 449 F3 型同步热分析仪对灰样进行热特性分析;采用济南微纳公司生产的 Winner 99 型显微颗粒图像分析仪测定灰样的粒度分布。

2 试验结果分析

2.1 不同温度灰样的粒度分析

先将制得的生物质灰样过 200 目筛 (粒径小于等于 0.074 mm),利用 Winner 99 显微颗粒图像分析仪测定粒度分布,不同灰样的原始颗粒图像如图 1 所示,粒度分析结果见表 2。表中, D_{10} 为颗

粒累计分布为 10% 的粒径,即小于此粒径的颗粒含量占全部颗粒的 10%。 D_{25} 、 D_{50} 、 D_{75} 、 D_{90} 的含意与 D_{10} 类似。

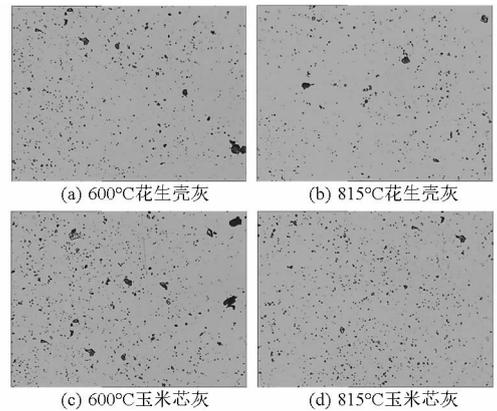


图 1 生物质灰样的颗粒原始图像

Fig. 1 Original images of biomass ash samples

由表 2 可知,815℃ 的花生壳灰和玉米芯灰的中位径 (D_{50}) 分别为 7.6 μm 和 8.2 μm ,小于 600℃ 花生壳灰和玉米芯灰的中位径 (二者分别为 14.5 μm 和 14.3 μm),而且 815℃ 灰的比表面积均大于 600℃ 灰。对于其它的粒度累计分布,815℃ 花生壳灰的粒度也都明显小于 600℃ 灰。同理,灰化温度升高,玉米芯灰的粒度分布也存在着与花生壳灰相似的粒度分布规律。

表 2 灰样的粒度分析

Tab. 2 Granularity analysis of ash samples

灰样	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{25}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{75}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	球形度 Q	长宽比 L	比表面积 $S/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
600℃ 花生壳灰	5.1	8.7	14.5	22.6	29.8	0.844	0.853	2 406.392
815℃ 花生壳灰	2.5	3.8	7.6	15.5	20.9	0.869	0.912	4 418.833
600℃ 玉米芯灰	2.1	4.3	14.3	18.4	20.6	0.849	0.863	3 915.785
815℃ 玉米芯灰	2.0	3.5	8.2	19.5	21.7	0.846	0.928	4 686.362

观察图 1 中不同温度灰粒的原始图像发现,600℃ 生物质灰中较大颗粒的数量明显多于 815℃ 灰,说明灰化温度升高,灰粒度减小,其在热化学转化设备中越容易造成积灰结渣,对于除灰降尘工作更难。此外,对比表 1 中不同灰样的球形度和长宽比可知,不同温度生物质灰的形状系数并没出现明显的变化规律,表明灰化温度对灰粒的宏观形状系

数影响较小。

2.2 不同温度灰样的化学组成

利用 X 射线荧光光谱仪分别对不同灰化温度的花生壳灰和玉米芯灰进行灰成分分析,对于灰中的氯含量,参考 ASTM E776 中的萃取方法,采用离子色谱仪 (IC/792Basic) 进行测试,所测得灰中的氯含量与 X 射线荧光光谱仪的分析结果见表 3。

表 3 灰样的 XRF 分析结果 (质量分数)

Tab. 3 XRF analysis results of ash samples

灰样	SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	P_2O_5	Cl_2O	%
600℃ 花生壳灰	24.14	16.22	0.99	20.82	6.27	5.18	3.03	10.26	5.49	5.26	
815℃ 花生壳灰	27.70	13.12	0.80	19.74	5.40	8.28	7.06	9.40	3.72	4.32	
600℃ 玉米芯灰	25.62	29.74	7.29	6.65	5.18	0.96	2.68	4.63	2.95	13.26	
815℃ 玉米芯灰	25.90	23.26	6.43	6.32	6.74	0.79	2.56	4.79	3.87	10.87	

为了更加方便直接地对比生物质灰中各元素的含量,将各氧化物转化为元素,并进行归一化处理,

处理结果见表 4,不同灰样的各元素含量对比如图 2 所示。

表 4 灰样元素含量归一化处理结果(质量分数)

Tab. 4 Summary on element contents after normalization

灰样	Si	K	Na	Ca	Mg	Fe	Al	S	P	Cl
600℃花生壳灰	18.362	21.937	1.197	24.239	6.132	5.910	2.615	8.362	3.907	6.996
815℃花生壳灰	21.109	17.778	0.969	23.025	5.291	9.465	6.103	7.675	2.652	5.757
600℃玉米芯灰	17.960	37.070	8.125	7.135	4.669	1.009	2.131	3.477	1.935	16.255
815℃玉米芯灰	20.235	32.313	7.987	7.558	6.770	0.926	2.269	4.009	2.829	14.852

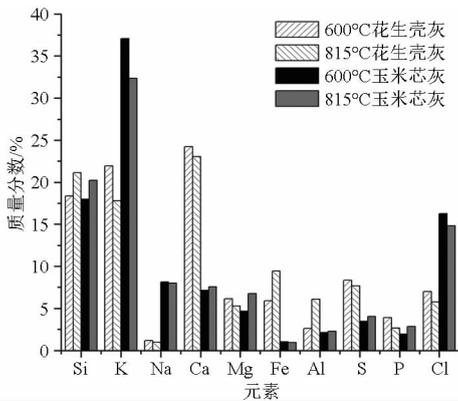


图 2 不同灰样的各元素含量对比

Fig. 2 Comparison of element contents of different ashes

通过结合表 3、4 以及对比分析图 2 中不同灰样的各元素含量可得:

(1) 生物质燃料灰的灰分按酸碱性不同可以分为酸性氧化物(SiO_2 、 Al_2O_3 、 SO_3 、 P_2O_5 、 Cl_2O 等)和碱性氧化物(K_2O 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 等),不同生物质灰的灰分组成存在较大差别,其中, Si、K、Na、Cl、P、S、Mg、Ca、Fe 是造成生物质灰沾污结渣的主要元素。

(2) 相同灰化温度下,玉米芯灰中含 K、Na 等碱金属化合物的含量均远高于花生壳灰,而热解过程中 K 和 Na 都具有很高的移动性,从碱金属化合物易造成沾污结渣和腐蚀的角度来说,玉米芯灰对热化学转化设备换热面的危害大于花生壳灰。

(3) 灰化温度升高,生物质灰中的碱金属 K 和 Na 的含量降低,而且 815℃灰化温度下 K 的蒸发量明显高于 Na,这主要因为 Na 元素可与 SiO_2 反应生成稳定的 Na_2SiO_4 ^[14-15],进而降低了灰化过程中 Na 的蒸发量。

(4) Si、Ca 的含量在不同灰化温度下的变化不明显,这是因为生物质中的含 Ca 化合物具有很高的稳定性,不易挥发,而 Si 属于惰性元素,原料中的 Si 经过热解几乎全部在残留物质中。

(5) 玉米芯灰中的 Cl 元素含量明显高于花生壳灰,而且两种生物质灰中的 Cl 含量均随着灰化温度的升高而下降,这是因为 Cl 在植物生长中主要以

氯离子形式存在,具有高度挥发性,当温度超过 700℃时,Cl 元素主要以气态碱金属氯化物的形式析出,而且其析出率随温度的升高而大幅增加。

(6) 较多的碱金属氧化物使生物质灰的熔融温度降低,结渣倾向增大,文献[16]研究表明, K_2O 、 Na_2O 等碱金属氧化物的熔点只有 800℃左右,当灰分熔化后,各种组分结合形成共晶体的熔点比结合前灰分的最低熔点还低。因此,燃料灰的熔融和结渣特性是高温热化学转化过程中必须考虑和解决的问题。

2.3 不同温度灰样的微观形态特征

生物质灰的微观形态是生物质灰样经喷金处理后利用 Ultra Plus 型场发射扫描电镜进行分析,通过拍照观察研究不同灰化温度下生物质灰的电镜扫描图像。

图 3 为 600℃和 815℃的花生壳灰在扫描电镜下观察到的 SEM 图像;图 4 为 600℃和 815℃的玉米芯灰在扫描电镜下观察到的 SEM 图像。

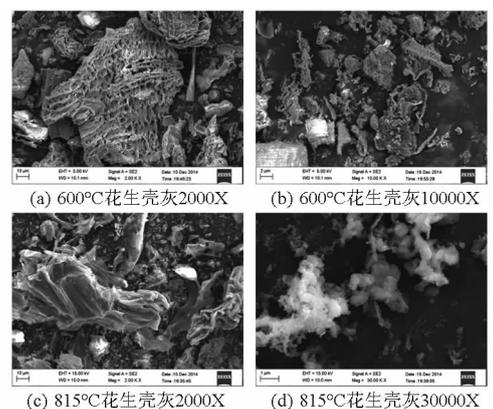


图 3 不同灰化温度下花生壳灰的扫描电镜图像

Fig. 3 SEM of peanut shell ashes at different temperatures

对比分析图 3 和图 4 得出:

(1) 600℃灰化过程中,花生壳灰仍明显保留着花生壳生物质的原始骨架,从图 3a 中可以看到花生壳灰的纤维脉络结构和部分破坏后的形态特征,这是由于 600℃的低温灼烧不够充分,不足以将生物质燃尽,灰中仍含有未燃尽的有机物。在更高的放大倍率下(图 3b),花生壳灰中还分散着一些尺寸不

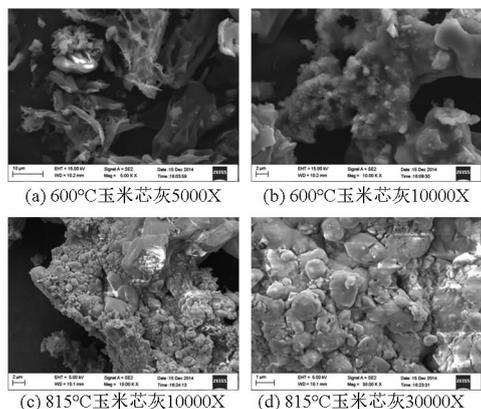


图4 不同灰化温度下玉米芯灰的扫描电镜图像

Fig.4 SEM of corncob ashes at different temperatures

均并附着絮状体的灰渣,而且絮状体表面粘连许多小颗粒,表明此时的花生壳灰样已经出现弱粘结。

(2) 观察图 3c 发现,815℃花生壳灰的破碎程度明显高于 600℃花生壳灰,这说明灰化温度升高,花生壳的燃烧更加充分,灰中保持花生壳骨架结构的较大颗粒逐步被破坏分解,总体上表现为形状各异的不规则灰粒。

进一步观察图 3d 发现 815℃花生壳灰中还存在着一些白色透明晶体,该晶体为具有微晶结构的石英结晶相,因为低于 800℃时,生物质中的 SiO_2 基本处于无定形态,高于 800℃则逐渐形成微晶结构,而超过 900℃时,灰中微晶结构的 SiO_2 才会成长结晶态的鳞石英。

(3) 与 600℃花生壳灰(图 3a、3b)不同的是,600℃的玉米芯灰中已经发生了明显的熔融现象(图 4a、4b),这是因为此时玉米芯灰的表面析出大量熔点较低的碱金属盐,且这些碱金属盐熔融混合后形成共晶体的熔点比原来单一碱金属盐的熔点更低^[17-18],进而导致了玉米芯灰的熔融温度较低。Fernández Llorente 等^[19]发现草本生物质灰从 730℃开始变形,Skrifvars 等^[20]发现秸秆类生物质灰的软化温度也在 1 000℃左右,由此比较可知,玉米芯灰的熔融温度明显偏低,这对于以玉米芯为原料来进行热化学转化的过程中,产生的玉米芯灰极易造成设备受热面的沾污、结渣和腐蚀等危害,因而必须采取措施重点防治。

(4) 从图 4c 看出,灰化温度升至 815℃时,玉米芯灰中存在严重的团聚渣块现象,渣块坚硬且密实,表面粗糙不平;在更高倍率下观察渣块的外部结构,发现该渣块多为小颗粒烧结聚集而成,其表面存在着许多小颗粒沉积并粘结在一起,而且附着的小颗粒,虽大小不一,但多数近似球形,说明灰化温度升高,发生软化或熔融的灰粒经冷却后,其表面所粘结的絮状物和不规则颗粒的棱角也逐渐变形或消失,

颗粒形状趋于规则。

2.4 不同温度灰样的热重特性分析

利用德国 NETZCH 公司生产的 STA 449 F3 型热分析仪分别对不同生物质灰样进行热重试验,并利用差热分析仪同步记录了反应过程的热流变化规律。通过计算机控制和采集数据,可以同时得到 TG、DTG 和 DTA 3 条曲线。

先将灰样用玛瑙研钵研细至 0.1 mm 以下,每次试样用量约 6 mg,设置加热炉升温程序,升温速率为 20℃/min,升温区间为室温(25℃)~1 200℃,试验时以空气为灼烧气氛,流量为 30 mL/min。每次试验结束后,做一次相同条件下的空白试验以消除系统误差。

图 5 为 600℃、815℃花生壳灰和玉米芯灰在空气中燃烧过程的 TG、DTG、DTA 曲线。其中,DTA 曲线向上表示放热,向下表示吸热。

对比分析图 5a、5b 的 TG 曲线发现,600℃花生壳灰的总失重约为 37.14%,而相同热解条件下,815℃花生壳灰的总失重仅为 3.36%左右,二者的主要失重发生在 400~600℃之间,而且在该区间的 DTG 曲线均出现相对尖锐的失重速率峰,但 600℃灰和 815℃灰在主失重区间的最大失重速率有很大差异,600℃灰的峰值大小约为 0.198%/℃,明显高于 815℃灰的峰值,其大小为 0.0249%/℃,说明灰化温度由 600℃升至 815℃时,花生壳灰的总失重和最大失重速率均有明显降低。

比较 400~600℃之间的 DTA 曲线的放热峰可知,600℃花生壳灰的放热峰峰值明显高于 815℃花生壳灰的峰值,这说明灰化温度升高,灰中所包含的未燃尽碳粒和有机成分的含量明显减少,这就造成了 815℃灰在热解过程的放热量变化远不如低温灰强烈。

对比分析图 5a 和图 5c 看出,600℃下制得的花生壳灰和玉米芯灰的热分析曲线相似,对应花生壳灰和玉米芯灰的 DTA 曲线分别在 505℃和 484℃达到峰值,表现为剧烈的放热峰,而由 2.3 节不同温度灰样的微观形态分析可知,600℃灰化温度下,所制得的花生壳灰中存在弱黏结,而此时玉米芯灰已经出现明显的熔融现象,表明灰的软化或熔融过程伴随着放热反应,而且灰化过程中,升温至 400~600℃之间,未燃尽的残碳和有机物继续燃烧所放出的大量热量进一步促进了生物质灰发生软化变形,甚至熔融,这与前面的微观形态分析相符,验证了热重试验的准确性。

对比分析图 5c 和 5d 可知,815℃玉米芯灰的热分析曲线明显不同于 600℃玉米芯灰,灰化温度对

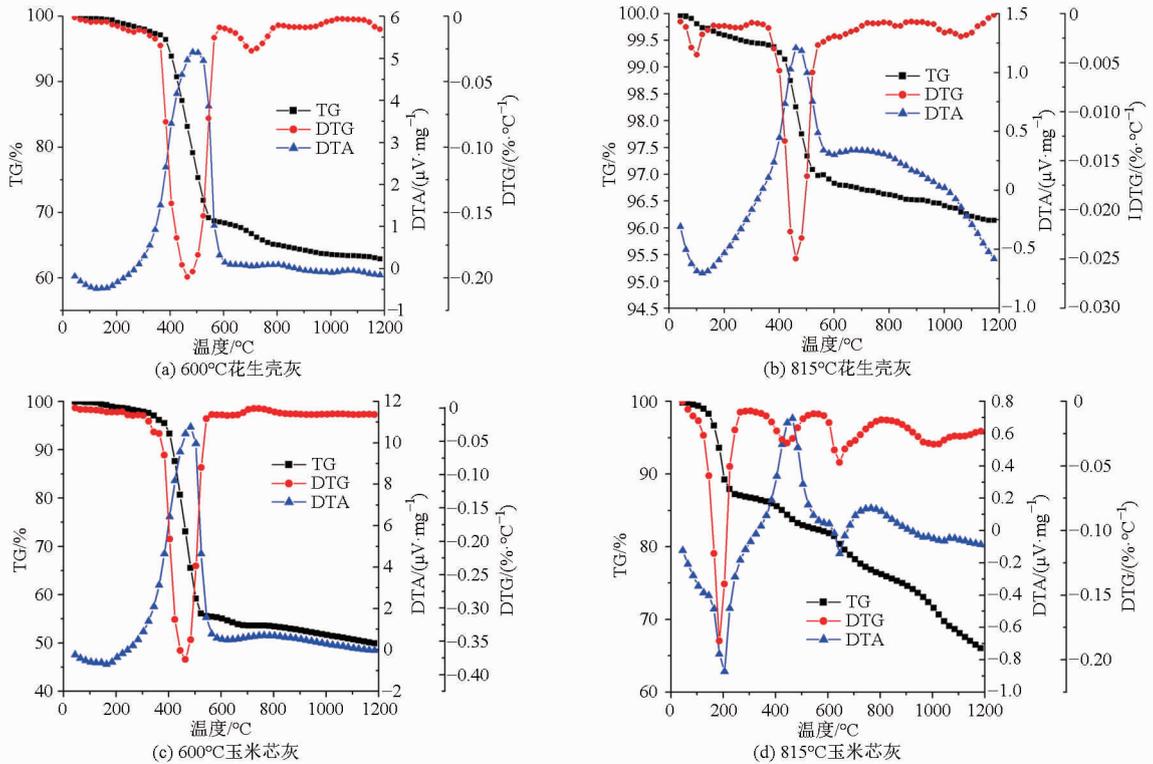


图 5 不同灰样的热分析曲线

Fig. 5 Thermal analysis curves of different ash samples

灰的热重特性产生较大的影响。由图中 TG 曲线可知,600℃和815℃玉米芯灰的总失重分别为50.06%和33.96%,进一步说明随着灰化温度升高,生物质灼烧更加充分,使灰样热解的总失重明显降低。观察图5d看出,815℃玉米芯灰的TG曲线在100~200℃之间发生明显失重,此时DTG曲线开始迅速下降,在186℃出现峰值,而DTA曲线则开始出现吸热峰,与吸热峰相应的峰温约为204℃,初始失重和该吸热峰的出现主要是由于灰中不稳定的有机物分解和非结合水的吸热蒸发所致。从TG曲线还可以看出,温度升至200℃以后,灰样的失重过程仍然持续进行。

进一步分析图5d发现,DTG和DTA这两条曲线对应的峰值温度基本保持一致。在400~600℃之间,DTG曲线开始明显下降并形成小的失重速率峰,此时DTA则出现一个明显的放热峰,该范围内的失重机制与600℃灰的失重机制相同,主要为未燃尽的残碳和灰中剩余的有机物继续燃烧所致;而在600~800℃之间,DTG曲线中呈现明显的失重速率峰,DTA曲线则存在明显的吸热峰,而玉米芯灰中含有大量的K和Cl元素,并且Cl元素通常与碱金属结合形成碱金属氯化盐^[21],KCl的熔融温度较低,约为770℃,并且KCl在灰熔融过程中起主导作用^[22],600~800℃之间的吸热峰主要是由KCl熔融吸热所致。全面考察灰渣中可能存在的不稳定组

分,600~800℃的失重主要是由K、Na等活泼碱金属氯化物气化挥发以及不稳定的碳酸盐(CaCO_3 、 MgCO_3 等)的高温分解而引起,而高于800℃以后的缓慢失重则主要是由剩余无机盐在高温下的挥发所致。

2.5 基于生物质灰成分的沾污结渣分析

迄今为止,中国并未出台预测和判别生物质灰结渣特性的相关标准或规范。生物质与燃煤虽然属于两种不同种类的燃料,但是其燃烧过程和成灰特性相似,并且生物质灰和煤灰中含有的主要化学成分类型十分相似^[23-24],而灰的化学成分主要决定燃料灰的沾污结渣特性,因此,通过借鉴相对成熟的煤灰结渣判别指标来预测生物质灰的结渣倾向在理论上可行。

根据2.2节的XRF分析结果可知,灰化温度升高,K、Na等碱金属元素易挥发,冷凝后的碱金属无机盐附着在热交换面上,不仅会引起设备腐蚀,而且是导致设备结渣的重要原因,热化学转化过程中,燃料颗粒总是被CO、 H_2 等还原性气体包围,其在较低的温度下就可形成灰渣。基于灰成分的沾污结渣特性的判别指标主要有酸碱比、硅铝比、硅比、碱金属含量和灰沾污指数 H_w 等,这些判别指标在一定程度上预示了灰的结渣倾向。参照文献[25]中的积灰、结渣特性判别指标的计算公式,基于灰成分对600℃和815℃的花生壳灰和玉米芯灰的结渣特性

进行研究,结渣判别结果见表5。

表5 生物质灰的结渣判别指标计算结果

Tab.5 Slagging calculation results of biomass ash

结渣判别指标	花生壳灰		玉米芯灰	
	600℃	815℃	600℃	815℃
硅铝比	4.55	3.52	9.56	10.12
碱酸比	0.76	0.78	0.57	0.59
碱金属含量	17.21	13.92	37.03	29.69
硅比	39.32	43.88	66.70	65.16
灰沾污指数 H_w	0.99	0.80	7.29	6.43

分析表5可知,判别指标不同时,两种灰化温度下的生物质灰的沾污结渣特性稍有不同。从硅铝比来看,两种温度下的花生壳灰和玉米芯灰的硅铝比均大于2.65,属于严重结渣;按照碱酸比来判断,2种温度下的生物质灰都大于0.4,属于严重结渣,这与利用硅铝比来判别灰的结渣特性所得出的结论相符;从硅比指标来看,2种温度下的花生壳灰都小于66.1,为严重结渣,对于玉米芯灰而言,815℃时小于66.1,属于严重结渣,而600℃的玉米芯灰略大于66.1,具有中等结渣倾向;从碱金属含量指标判据,600℃和815℃的生物质灰都大于2.5,属于严重结渣的灰;按照灰沾污指数 H_w 判据时,2种灰化温度下花生壳灰的 H_w 都小于3,属于中等沾污的灰,而600℃和815℃玉米芯灰的 H_w 都大于6,属于严重沾污。

基于以上分析可知,判别指标不同时,2种灰化温度下的生物质灰的结渣判别结果也不完全相同,但都倾向于严重结渣,而从灰沾污指数来看,花生壳

灰为中等沾污,而玉米芯灰属于严重沾污。采用同一判别指标时,对不同温度的同种生物质灰的结渣特性进行判断得出的结论基本一致,这说明灰化温度对生物质灰的沾污结渣特性影响较小,其主要是由生物质灰本身的灰分组分及结构等决定的。

3 结论

(1) 灰化温度升高,灰粒度减小。相同灰化温度下,玉米芯灰的K、Na和Cl的含量远高于花生壳灰;而温度升高,K、Na和Cl的含量降低,Si、Ca含量则未见明显变化。

(2) 灰粒的微观形态受灰化温度的影响显著,600℃花生壳灰仍保持原始骨架,而815℃灰的破碎程度较高,且有SiO₂晶体析出;600℃玉米芯灰发生熔融,而815℃灰存在严重结渣,灰渣多为近似球形的小颗粒烧结而成。

(3) 灰样的热解总失重随灰化温度的升高而减小。600℃灰的主要失重发生在300~600℃,并且差热曲线呈现剧烈的放热峰,表明灰的软化或熔融过程伴随剧烈的放热;815℃玉米芯灰在600~800℃之间的失重则是由活泼碱金属氯化物挥发以及碳酸盐高温分解造成。

(4) 灰化温度对灰的沾污结渣特性影响较小。从灰沾污指数来看,花生壳灰为中等沾污,玉米芯灰则属于严重沾污。该研究可为防治热化学转化设备受热面的沾污结渣提供有价值的参考,对其它农林废弃物生物质灰的污染控制具有良好的示范作用。

参 考 文 献

- 1 陈曦,韩志群,孔繁华,等. 生物质能源的开发与利用[J]. 化学进展,2007,19(7/8):1091-1096.
Chen Xi,Han Zhiqun,Kong Fanhua,et al. Exploitation and utilization of bio-energy[J]. Progress in Chemistry,2007,19(7/8):1091-1096. (in Chinese)
- 2 张希良,岳立,柴麒麟,等. 国外生物质能开发利用政策[J]. 农业工程学报,2006,22(增刊1):4-7.
Zhang Xiliang,Yue Li,Chai Qimin,et al. Foreign policies for exploitation and utilization of biomass energy[J]. Transactions of the CSAE,2006,22(Supp. 1):4-7. (in Chinese)
- 3 吴创之,周肇秋,阴秀丽,等. 我国生物质能源发展现状与思考[J]. 农业机械学报,2009,40(1):91-99.
Wu Chuangzhi,Zhou Zhaoqiu,Yin Xiuli,et al. Current status of biomass energy development in China[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2009,40(1):91-99. (in Chinese)
- 4 Nakahara T, Yan H, Ito H, et al. Study on one-dimensional steady combustion of highly densified biomass briquette (bio-cake) in air flow[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35(2): 2415-2422.
- 5 Vassilev S V, Baxter D, Andersen L K, et al. An overview of the composition and application of biomass ash. part 2. potential utilization, technological and ecological advantages and challenges[J]. Fuel,2013,105(3):19-39.
- 6 牛艳青,谭厚章,王学斌,等. 辣椒秆灰熔融特性分析[J]. 中国电机工程学报,2010,30(11):68-72.
Niu Yanqing,Tan Houzhang,Wang Xuebin,et al. Fusion characteristic of capsicum stalks ash[J]. Proceedings of the CSEE,2010,30(11):68-72. (in Chinese)
- 7 张世红,杨子旭,王贤华,等. 烟秆流化床燃烧结渣特性实验[J]. 农业机械学报,2012,43(6):97-101.
Zhang Shihong,Yang Zixu,Wang Xianhua,et al. Experiment on agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of tobacco stem[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2012,43(6):97-101. (in Chinese)
- 8 Knudsen J N, Jensen P A, Dam-Johansen K. Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of

- annual biomass[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(5): 1385 – 1399.
- 9 Masia A T, Buhre B J, Gupta R P, et al. Charactering ash of biomass and waste[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(11 – 12): 1071 – 1081.
- 10 Szemmelveisz K, Szucs I, Palotas A B, et al. Examination of the combustion conditions of herbaceous biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(6): 839 – 847.
- 11 何芳, 于如军, 张毅, 等. 灰化温度对三种生物质灰及其元素水溶性的影响[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(8): 227 – 232.
He Fang, Yu Rujun, Zhang Yi, et al. Effects of ash forming temperature on water-soluble fraction of biomass ash and it's elements [J]. *Transactions of the CSAE*, 2015, 31(8): 227 – 232. (in Chinese)
- 12 张军, 范志林, 林晓芬, 等. 灰化温度对生物质灰特征的影响[J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(5): 547 – 551.
Zhang Jun, Fan Zhilin, Lin Xiaofen, et al. Effect of ashing temperature on the characteristics of biomass ash[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2004, 32(5): 547 – 551. (in Chinese)
- 13 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 Energiæ Solaris Sinica*, 2011, 32(3): 364 – 369. (in Chinese)
- 14 Petterson A, Amand L E, Steenari B M. Chemical fractionation for the characterisation of fly ashes from co-combustion of biofuels using different methods for alkali reduction[J]. *Fuel*, 2009, 88(9): 1758 – 1772.
- 15 Scott Q T, Charles M K, Darren M I, et al. The fate inorganic constituents of biomass in fluidized bed gasification[J]. *Fuel*, 1998, 77(3): 135 – 146.
- 16 Fang Xiang, Jia Li. Experimental study on ash fusion characteristics of biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 104(1): 769 – 774.
- 17 Nakata Y, Suzuki M, Okutani T, et al. Preparation and properties of SiO₂ from rice hulls [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1989, 97(8): 842 – 861.
- 18 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 – 239.
Mi Tie, Chen Hanping, Wu Zhengshun, et al. Chemistry characteristic study on biomass ash [J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2004, 25(2): 236 – 239. (in Chinese)
- 19 Fernández Llorente M J, Murillo Laplaza J M, Escalada Cuadrado R, et al. Ash behavior of lignocellulosic biomass in bubbling fluidized bed combustion[J]. *Fuel*, 2006, 85(9): 1157 – 1165.
- 20 Skrifvars B J, Öhman M, Nordin A, et al. Predicting bed agglomeration tendencies for biomass fuels fired in FBC boilers: a comparison of three different prediction methods[J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(2): 359 – 363.
- 21 Umamaheswaran K, Batra V S. Physio-chemical characterization of India biomass ashes[J]. *Fuel*, 2008, 87(6): 628 – 638.
- 22 Liu C, Harvey J A, Little J A. Scale formation on Haynes 230 Alloy in a synthetic biomass ash between 400 and 800°C [J]. *Materials at High Temperatures*, 2001, 18(1): 1 – 10.
- 23 宋义, 郭芬, 谷松海. X 射线荧光光谱法同时测定煤灰中的 12 种成分[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(6): 1430 – 1434.
Song Yi, Guo Fen, Gu Songhai. Determination of 12 elements in coal ash by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(6): 1430 – 1434. (in Chinese)
- 24 文孝强, 徐志明, 孙媛媛, 等. 基于成分分析的煤灰结渣特性诊断模型[J]. *华东电力*, 2009, 37(11): 1925 – 1927.
Wen Xiaoliang, Xu Zhiming, Sun Yuanyuan, et al. Models for diagnosis of coal ash slag-buildup characteristics based on component analysis[J]. *East China Electric Power*, 2009, 37(11): 1925 – 1927. (in Chinese)
- 25 曹小伟. 生物质气流床气化特性及半焦气化动力学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
Cao Xiaowei. Research on characteristics of biomass entrained flow gasification and char gasification kinetics[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007. (in Chinese)