

生物质燃料的燃烧过程及其焚烧灰特性研究

蒋正武

(同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海200092)

摘要: 采用热重 - 差热分析法分析了秸秆、木屑生物质燃料的直接燃烧过程, 研究了其焚烧灰的化学成分、晶相结构及其形貌等特性。结果表明, 秸秆、木屑生物质燃料的挥发分含量高、灰分低、着火温度低、易燃烧、放热量高, 其燃烧过程可分为水分蒸发、挥发分析出燃烧和固定碳燃烧3个阶段; 秸秆焚烧灰中钾、钙、硫及氯含量高, 木屑焚烧灰中碱金属含量低, 硅、钙含量高; 生物质燃料焚烧灰中的碱金属氧化物含量高导致其熔点较低、易熔融、结渣。

0前言

生物质燃料是光合作用产生的有机可燃物的总称, 其来源十分丰富, 是世界上第4大能源。生物质燃料因其在生长过程中吸收 CO_2 , 参与大气中的碳循环, 可实现温室气体的零排放, 且生物质燃料燃烧过程中 SO_x 的排放远远低于煤和重油, NO_x 的生成率相应也较低, 是一种理想、可再生的清洁能源。

开发利用生物质燃料不仅能缓解能源危机、减轻环境污染、节约能源, 而且对发展生物质燃料新型产业, 建设节约型社会和环境友好型社会, 推进社会主义新农村建设, 实现人与自然和谐发展具有重大战略意义。生物质直接燃烧技术是指应用生物质燃料直接燃烧产生热量, 进行转化或直接利用的技术。秸秆、木屑等生物质燃料直接燃烧技术具有成本低、直燃效率高、有些技术无需热能转换等特点, 是国内外重点推广技术之一。我国每年约有6亿t以上的农业废弃物(秸秆、稻壳等)及大量的林业废弃物(木屑)。如何利用这些废弃生物质资源开发燃烧效率高、洁净、方便的优质燃料来替代传统燃料, 对改善我国能源结构、促进工业可持续发展具有重要意义。

本实验研究了秸秆、木屑生物质燃料的直接燃烧过程及其焚烧灰的基本特性, 为生物质燃料在砖瓦企业应用及其焚烧灰在砖瓦烧制品中的资源化利用提供了理论依据。

1实验

实验用生物质燃料 杉木木屑和油菜秸秆全部取自上海市金山地区。

直接燃烧试验 将具有一定干燥程度的木屑与秸秆原料粉碎后过80目筛, 进行直接燃烧热分析试验。采用热重 - 差热(TG - DSC)分析技术, 在动态升温条件下使试样在空气气氛下发生高温燃烧, 准确测量其在燃烧过程中的质量变化速率, 并进行差热分析。通过TG和DSC曲线对生物质燃料在加热和直接燃烧过程的特性进行研究。试验基本参数为: 起始温度室温(均为20 $^{\circ}\text{C}$), 升温速率20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 终值温度900 $^{\circ}\text{C}$ 。

木屑焚烧灰与秸秆焚烧灰的制备 将木屑和秸秆2种生物质燃料分别置于马弗炉内, 于600 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧2h, 收集残留焚烧灰。采用X射线荧光分析法分析焚烧灰的化学成分, 采用X射线衍射法分析其晶相结构, 采用扫描电子显微镜分析其形貌。

2结果与讨论

2.1秸秆、木屑生物质燃料的燃烧过程

图1和图2分别是秸秆和木屑在空气气氛下得到的TG - DSC曲线, (升温速度20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。由图1和图2可知, 秸秆与木屑2种生物质的TG曲线走势基本一致, 但DSC曲线在80~500 $^{\circ}\text{C}$ 范围内走势相差很大。从TG - DSC曲线中可看出, 秸秆与木屑2类生物质燃料的燃烧过程均可分为3个阶段, 即水分蒸发与预热阶段、挥发分析出燃烧阶段和固定碳燃烧阶段, 但具体燃烧温度区间略有不同。

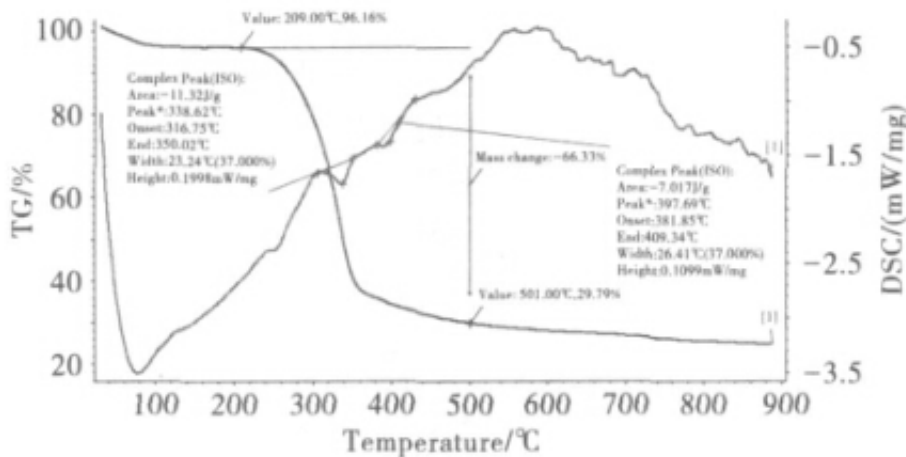


图 1 秸秆的 TG DSC 曲线

Fig. 1 TG DSC curves of stalk

秸秆的燃烧过程分为3个阶段(见图1)。第1阶段为20~209℃，失重为3.84%，主要是生物质燃料的自由水蒸发与预热过程，为吸热过程，DSC曲线上出现明显的吸热峰。第2阶段在209~501℃，是生物质燃料中挥发分析出燃烧过程，失重达到66.37%，是失重的主要阶段

，主要是秸秆析出大量的挥发组分，如CO、H₂、CH₄、C_mH_n、CO₂

等，从这一阶段对应的DSC曲线中可以看到一个含有双峰的强放热峰，两峰位置分别在338℃和397℃处，主要是秸秆中纤维素、半纤维素、木质素的分解与燃烧，产生大量的热量，说明在这一阶段也存在碳燃烧过程。第3阶段为501~900℃，是固定碳燃烧阶段，质量变化较小，对应的DSC曲线有1个微弱的放热峰，在这一阶段可能存在无机物在高温下的晶型转变过程或无机物化学反应。

木屑的燃烧过程可分为3个阶段(见图2)。第1阶段水分挥发与预热过程的温度区间为20~179℃，失重为1.45%。第2阶段在179~500℃，即木屑生物质燃料的挥发分析出、燃烧阶段，在早期半纤维素首先分解，是失重的主要阶段，失重达70.27%，从这一阶段的DSC曲线中可以看到一个含有双峰的强放热峰，两峰位置分别在282℃和381℃处，并产生大量热量。第3阶段，固定碳燃烧阶段的温度区间为500~900℃，质量基本保持不变，对应的DSC曲线有一个微弱的放热峰，说明这一阶段也可能存在无机物的晶型转变过程或化学反应，在第3阶段，木屑的放热量明显低于油菜秸秆生物质燃料。

燃烧理论与实践表明，固体燃料挥发分的含量越多，开始析出的温度越低，固体燃料就越易着火和燃烧。在DTG曲线上迅速失重的开始点即为着火点，对应此处的温度即为其着火温度。从图1和图2中可见，油菜秸秆与木屑的着火温度分别为208℃和179℃。与煤相比，生物质燃料的着火温度较低，因为其内含有大量的挥发分物质。

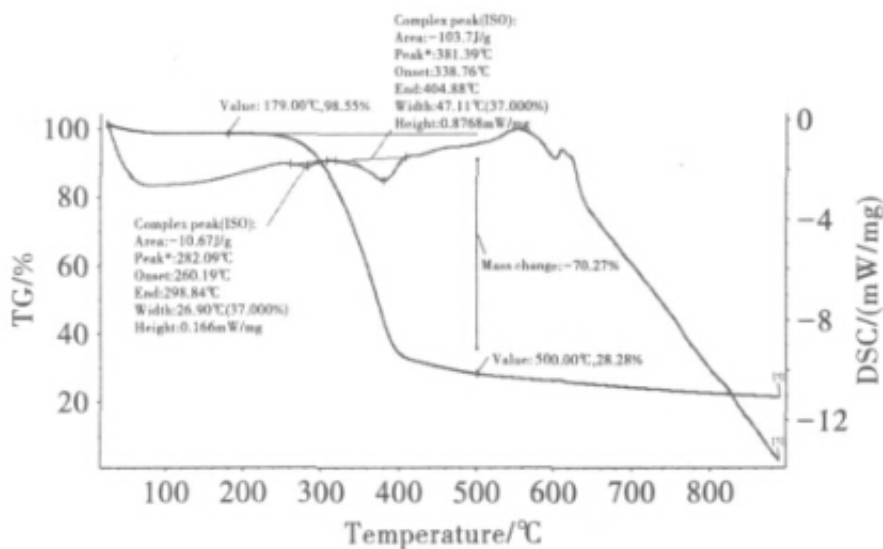


图 2 木屑的 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curves of sawdust

2.2 燃烧灰的化学成分分析

生物质燃料中除了碳、氢、氧等元素组成有机物外，还含有一定数量的无机矿物质。在生物质热化学转化利用过程中，这些残留的无机物质称为燃烧灰。研究生物质燃料燃烧灰的化学组成及其特性对如何资源化利用燃烧灰具有重要意义。

生物质燃料的燃烧灰量及其化学组成随着生长条件、生长环境的不同而不同。对于油菜秸秆和杉木木屑2种生物质燃料而言，秸秆的燃烧灰量比木屑要多。2种生物质燃烧灰的主要化学成分见表1，从表1中可以看出，2种生物质燃烧灰中的主要元素有K、Na、Ca、Mg、Al、Fe、Si等，但不同的燃烧灰，其无机物的含量不同。秸秆灰中K含量最高，Ca、Si、S、Cl含量较高，而木屑灰中Si含量最高、K碱金属含量低，且未检测出Cl；秸秆灰中S含量比木屑灰高；2种生物质燃料燃烧灰中的Na、Al和Fe含量都比较低。由生物质燃料中碱金属含量分析可知，木屑是低碱金属含量生物质燃料，而秸秆是高碱金属含量生物质燃料。

表 1 秸秆、木屑燃烧灰的化学成分

Table 1 Chemical components of stalk ash and sawdust ash

原材料	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O
秸秆灰	11.93	16.60	3.75	2.04	3.11	34.00
木屑灰	52.20	14.90	6.97	6.87	6.45	3.79
原材料	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Cl	其它	
秸秆灰	12.6	0.14	1.32	6.73	7.78	
木屑灰	1.35	3.09	1.67	-	2.71	

2.3 燃烧灰的晶相结构

生物质燃料燃烧灰主要由金属氧化物和非金属氧化物组成，然而相同或相似的成分可以存在不同物的相结构。图3和图4分别为秸秆灰和木屑灰的XRD图谱。从图3和图4中可以看出，在 $2\theta = 28.4^\circ$ 、 40.5° 和 50.2° 处出现了明显的衍射峰(图3)，它们是KCl的结晶相($2\theta = 28.3^\circ$ 、 40.5° 、 50.2°)，与秸秆中K、Cl含量高有关，说明秸秆灰中Cl元素以KCl化合物形式存在。而图4中则没有出现明显的KCl衍射峰。

同时，秸秆灰的XRD图谱中出现了硫酸钾($2\theta = 21.4^\circ$ 、 29.8° 、 43.5°)和碳酸钙($2\theta = 29.4^\circ$ 、 35.9° 、 48.5°)的衍射峰，说明在秸秆灰中存在硫酸钾和碳酸钙矿物相。

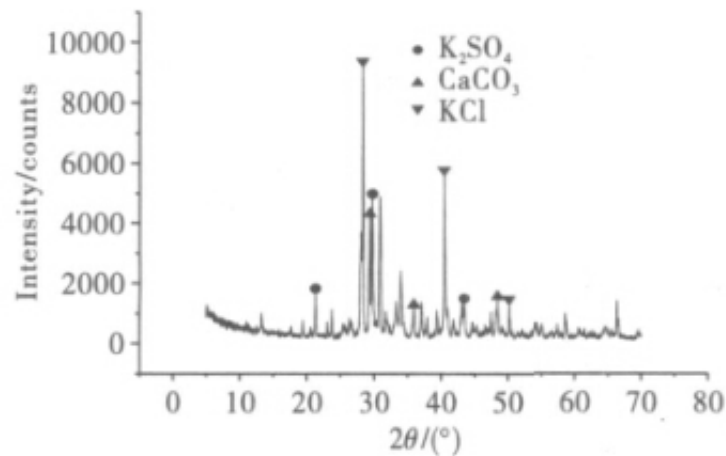


图3 秸秆灰的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD atlas of stalk ash

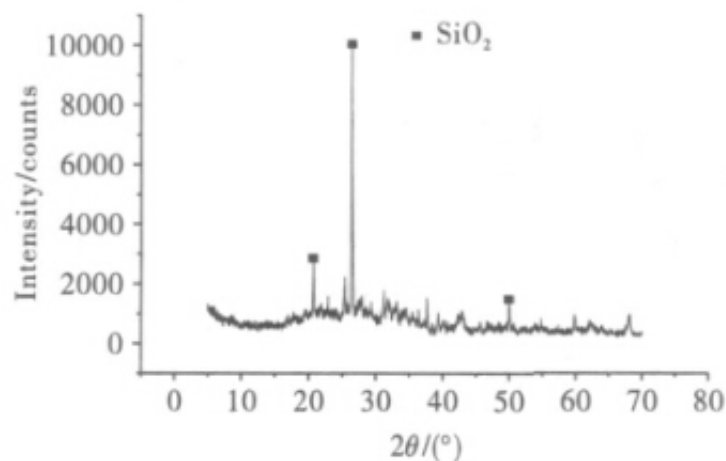


图4 木屑灰的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD atlas of sawdust ash

图4中在 $2\theta = 20.8^\circ$ 、 26.6° 和 50.0° 处出现了明显的衍射峰，这是 SiO_2

(2θ

$= 20.8^\circ$

、 26.6° 、 50.1°

)的特征衍射峰，但没有发现

明显的硅酸钙衍射峰，说明在木屑灰中Si元素主要以 SiO_2

晶体形式存在，可能一部分以硅酸钙矿物相无定形的形式存在，而且还存在少量碳酸钙晶体。

2.4 焚烧灰的形貌分析

不同生物质燃料焚烧灰有不同的形貌，如图5、图6所示。焚烧灰形貌的多样性反映出生物质中无机物存在的形式不同。

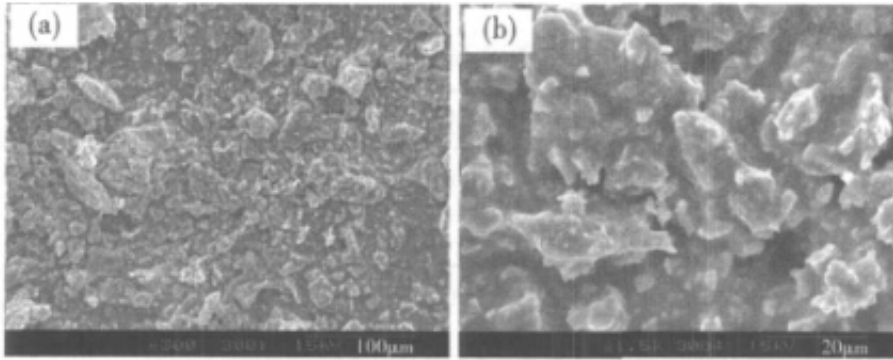


图 5 秸秆灰的 SEM 图

Fig. 5 SEM photos of stalk ash

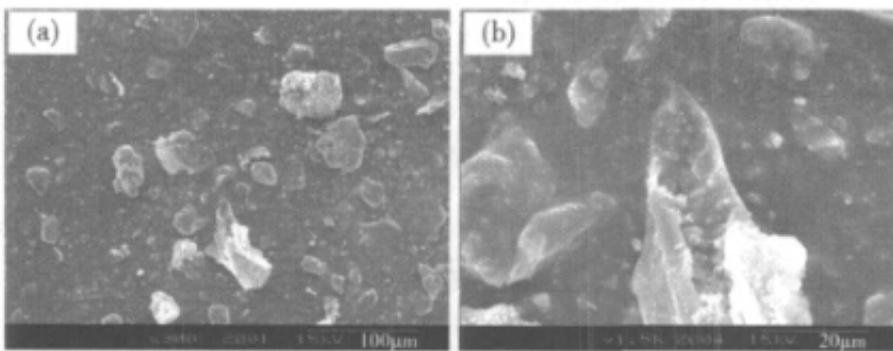


图 6 木屑灰的 SEM 图

Fig. 6 SEM photos of sawdust ash

由图5、图6可知，生物质灰为形貌各异的微细粒子，秸秆灰颗粒较小、细，分散比较一般，团聚比较严重，表面有似熔融状态的物质，且粘连，粒度为50~100nm。木屑灰颗粒呈不规则常条状，颗粒尺寸较小，粒径约为100nm，表面略有熔融状态。

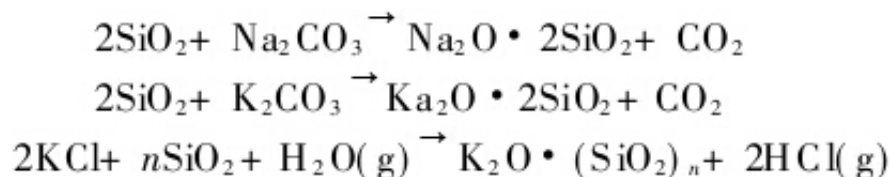
焚烧灰中的成分按酸碱性的不同可分为2

类：一类是酸性氧化物，包括 Al_2O_3 和 SiO_2 ；另一类是碱性氧化物，如 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 和 Fe_2O_3

等。这2类物质的分布对焚烧灰的熔融特性有重要影响，酸性氧化物具有提高煤灰熔点的作用，其含量越大，熔融温度越高；相反，碱性氧化物却有降低煤灰熔融温度的作用，其含量越多，熔融温度就越低。

一般，秸秆与木屑的理论最高燃烧温度为800~950℃。生物质燃料在700℃以上燃烧后，焚烧灰会出现团聚、粘连现象。研究表明，在400℃以前碱金属主要以热解形式析出，之后缓慢析出，即大部分未来得及析出的碱金属会滞留在焚烧灰中发生化学反应，高温燃烧后生成半透明状玻璃态物质。因此，生物质燃料焚烧灰中的碱金属氧化物含量高是导致秸秆

灰熔点降低的主要原因。高含量碱金属焚烧灰聚团的主要机理是由于碱金属氧化物和盐类可与 SiO_2 发生以下反应：



同时，在DSC曲线的高温段存在一个吸热峰，也证实了化学反应的存在。焚烧灰颗粒在燃烧过程中表面生成低温共熔体使颗粒被覆层包裹，从而形成熔融状态层。生物质燃料焚烧灰熔点比煤燃料灰熔点低得多，容易熔融，较易积灰结渣。秸秆焚烧灰因碱金属含量高比木屑灰更易熔融，因此，在生物质燃料焚烧灰的资源化利用中应充分考虑其化学成分和晶相结构等特性。

3结论

(1)秸秆、木屑类生物质燃料燃烧过程可分为水分蒸发、挥发分析出燃烧和固定碳燃烧3个阶段。秸秆和木屑的挥发分含量均较高、灰分低、着火温度低、易燃烧，在200~800 高温阶段燃烧放出大量的热量。

(2)秸秆焚烧灰中碱金属与硫、氯含量高，木屑焚烧灰中碱金属含量低、硅含量高。

(3)秸秆灰中主要由氯化钾、碳酸钙、硫酸钾等无机物组成，木屑灰中主要由二氧化硅、碳酸钙、硅酸钙等无定形矿物组成。

(4)由于生物质燃料焚烧灰中的碱金属氧化物含量高，导致其熔点较低，易熔融、积灰结渣。秸秆焚烧灰因碱金属含量比木屑灰的高，更易熔融。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/102563.html>