生物质颗粒燃料燃烧特性及其污染物排放情况综述

宋姣，杨波

(青岛科技大学环境与安全工程学院，山东青岛266042)

摘要：对生物质颗粒燃料燃烧特性及燃烧过程中污染物排放情况进行了综述，总结了燃烧过程、点火及燃尽特性和结渣特性；着重探讨了燃烧过程中氮氧化物、二氧化硫、颗粒物及氯化物、二噁英、多环芳烃等污染物的排放情况，提出了降低各污染物排放量的可行性方法；并根据我国生物质颗粒燃料的特点，对今后的研究方向进行了展望。

能源是人类赖以生存的物质基础，是社会发展的原动力。随着社会经济的快速发展，对能源的需求日益增长，化石燃料被大量消耗，人类面临能源短缺、污染严重等威胁。因此，开发可再生能源显得尤为重要。在众多可再生能源中，生物质能因其广阔的科学前景受到广泛关注。生物质能是指绿色植物经光合作用，把太阳能转化为化学能后以有机质形式固定和储藏在生物体内的能量，可实现CO_2近零排放，且生物质中氮、硫含量较低，其燃烧后NO_x、SO_2等污染物排放量比煤小。所以，利用生物质能既可解决能源问题，也可以解决环境问题。近年来，我国高度重视大气污染防治工作，不断研究制定相关政策，积极推广清洁能源供热方式。生物质颗粒燃料是一种高效、环保、方便储存与运输、易燃的成型燃料，可代替传统燃料应用于取暖、发电等领域，但存在易结渣和腐蚀等缺点。目前我国生物质颗粒燃料产业还面临着发展瓶颈，存在着技术相对落后、缺乏排放标准等问题，因此，了解生物质颗粒燃料的燃烧特性和燃烧过程中污染物释放水平及规律十分必要。笔者在本课题组研究的基础上，着重探讨燃烧过程中氮氧化物、二氧化硫、颗粒物等污染物的排放情况，并对未来发展方向进行了展望。

1生物质颗粒燃料燃烧特性

1.1点火与燃尽特性

生物质颗粒燃料挥发分含量高、固定碳含量少的组分结构决定了其具有独特的点火和燃尽特性。生物质燃烧主要包括干燥和预热、热解释放挥发性可燃气体及挥发分燃烧、固定碳燃烧3个阶段。通常，温度达到220°C左右便开始热解释放挥发分，燃烧过程中最高温度可达到1000°C以上。

生物质颗粒燃料的点火温度在300°C左右，且燃烧迅速，燃尽温度一般不会超过500°C。Roberto等对杏仁壳、稻草、木片等5种颗粒样品的TG和DTG曲线进行分析也得到：200~400°C温度范围内均有一个最大失重峰，挥发分在此阶段基本全部析出。此外，生物质燃烧点火时间与挥发分含量呈线性关系，随挥发分含量升高而缩短；与含水率基本呈指数关系，随含水率升高而延长。

1.2结渣特性

生物质生长过程中吸收的碱金属元素在燃烧时易软化而结渣。通常，高温时易产生灰渣，且结渣特性与生物质种类有关，尤其与生物质中Cl、S、K、Si、Al的含量显著相关；碱性氧化物K_2O和Na_2O具有降低灰熔点的作用，故生物质中其含量越高，越易结渣；稻草等硅含量高的生物质，其灰渣特性取决于硅酸盐的化学性质，因此其结渣率相对较高；生物质能源具有许多优点，但结渣问题却阻碍了其推广与发展。结渣率与燃料的灰熔融性质及碱土金属含量有很大关系，生物质中Cl、K_2O、Na_2O含量越高，SiO_2、Al_2O_3含量越低，越易结渣，Cl比率和S比率分别定义为[(Cl＋K_2O＋Na_2O)/(SiO_2＋Al_2O_3)]和[(Svolatile＋K_2O＋Na_2O)/(SiO_2＋Al_2O_3)]，Cl比率和S比率分别高于2.4和1.9时易结渣，低于1.0和0.5时结渣率下降[18]。生物质的结渣率通常随软化温度的升高而降低，随碱土金属含量的增大而增大，如果添加适当的添加剂(如CaO和Al_2O_3)可有效改善燃料性能，减少结渣现象。

2燃烧过程中排放的气体污染物

生物质颗粒燃料直接燃烧产生的污染物主要分为未燃尽污染物和燃尽污染物两类。由于燃烧技术的进步，未燃尽污染物的问题并不明显，所以，污染物的排放问题主要来自完全燃烧产生的污染物，如NOx、SO2、颗粒物、酸性气体

(如HCl)、多环芳烃、二噁英等[19]，污染物性质及排放量与燃料种类密切相关[20]。

2.1氮氧化物

燃料燃烧过程中NO_x的生成有3种途径，即热力型NO_x、瞬态型NO_x和燃料型NO_x。生物质燃烧温度很难达到1300℃以上，基本不产生热力型NO_x，80%的NO_x来自于燃料中N的氧化(燃料型NO_x)，也有少量是在特定条件下由空气中的N转化而成(瞬态型NO_x)。NOx的排放量主要与生物质颗粒燃料中N的含量有关。通常，燃料中N含量越高、O/N比值越大，NO_x排放量越高。另外，S/N比也影响NO_x的排放，一般情况下SO2的排放量较高，则NO_x的排放量就较低。生物质燃烧过程中NO_x的释放峰值有两个，分别出现在挥发分的析出燃烧阶段和焦炭燃烧阶段，且第一个峰值大于第二个。由于生物质颗粒燃料中氮元素含量较低，故燃烧产生的NO_x比煤要少很多，稻草和木材燃烧释放的NO_x量分别占煤燃烧NO_x释放量的1/3和1/2。Murari等研究发现：稻草颗粒(N占0.87%)燃烧后NO_x排放量约为315mg/m^3，而木质颗粒(N占0.05%)为67mg/m^3，稻草颗粒中含N量是木质颗粒的17.4倍，而NO_x排放量只有木质颗粒的4.7倍，这表明燃料中N的含量越高，N转化成NO_x的转化率越低，Eskilsson等和Dias等也都得出同样的结论。燃烧温度、空气流量等因素也会影响NO_x释放量。本课题组通过实验发现：700~900℃的温度范围内，随温度升高，反应过程中中间产物HCN的生成率增加，NO_x释放量随之增大；继续升高温度，反应速率大幅增加，O_2浓度下降，主燃烧区呈现强还原性气氛，部分NO被还原，使得NO_x释放量反而呈现下降趋势。另外，随着空气流量的增加，燃烧会更充分，NO_x排放更稳定。

虽然生物质颗粒燃料燃烧排放的NO_x远低于燃煤，但仍可通过燃料分级、低氧燃烧、空气分级和烟气再循环等方法来进一步削减NO_x的产生，将其对环境的影响降到最低。

2.2二氧化硫

硫是植物生长的主要营养元素之一，在新陈代谢中发挥着重要的作用。生物质中的硫主要是机体结构中的有机硫和以硫酸盐形式存在的无机硫，燃烧时主要以SO_2和碱金属、碱土金属硫酸盐的形式存在，其中硫酸盐沉积在设备表面或存在于灰渣中，SO_2则在燃料挥发分的析出及燃烧阶段释放出来，且燃料中80%~100%的S转化成了SO_2。绝大多数的生物质颗粒燃料中硫含量都很低，所以燃烧后排放的SO_2浓度也比较低，在富氧等合适的燃烧条件下，某些生物质燃料燃烧的烟气中甚至检测不到SO_2，如Jan等通过实验测定了不同条件下木质颗粒和棕榈壳燃烧后的SO2排放量均较小，甚至为0；李运泉对木基和竹基颗粒燃料进行燃烧实验表明：在充分燃烧状态下，SO_2对外排放量几乎为0。

2.3颗粒物

燃料燃烧排放的颗粒物(尤其是细颗粒物)对人体健康具有潜在危害，应该引起关注。生物质中的钾等金属元素通过燃烧释放出来，大部分以无机盐形式凝结成渣，但也有一小部分以气溶胶形式进入环境，这是颗粒物形成的一个重要途径。

生物质颗粒燃料燃烧产生的烟尘成分复杂，包括含C的烟灰、挥发性有机物(VOC)、多环芳烃及由复杂有机和无机组分组成的气溶胶等，其中PM2.5
所占比重较大，并且颗粒物气溶胶的主要成分是K_2SO_4
，主要元素有K、S、Cl、ZN、Na、Pb。生物质燃料燃烧排放的颗粒物远少于煤，如松木和玉米秸秆燃烧后排放的颗粒物比传统煤燃料减少70%。但是，高温富氧条件下还原性气氛增强，挥发分大量析出并燃烧，颗粒物产生量会有一定增加。

虽然生物质颗粒燃料燃烧产生的颗粒物低于煤，但必须采取有效治理措施，才能达到排放标准。Base和Glosfume研究出一种先进的陶瓷过滤技术，烟气通过内联风机过滤器时，颗粒物被截留，过滤后的清洁气体通过陶瓷管排出，PM2.5和PM10去除率高达96%，这是颗粒物去除的一个有效方法。

2.4一氧化碳

在生物质燃烧的整个过程中，CO是燃料不完全燃烧的产物，通常将其作为燃烧效率指示气体。一般在燃烧器启动、预运行及停止阶段，由于进气量小、温度低等原因使得CO浓度较高；而在正常运行过程中，CO产生量明显降低。以落叶松和麦秆为例，启动过程中CO排放量分别
为630和2125mg/m^3
；而正常运行时，CO排放量明显降低，分别为29.18
和555.37mg/m^3。保证充分燃烧及较强供氧能力基本就可以将CO排放量维持在正常水平。

2.5其他污染物

2.5.1氯化物 生物质中含氯0.2%~2%，稻草类生物质中氯含量相对较高。生物质中氯多以无机态存在，燃烧产物多为HCl，可与K、Ｎａ等金属反应，在冷却过程中形成蒸气，继而变成气溶胶沉积，腐蚀设备[40]。通常，热解阶段发生R-COOH＋KCl反应，氯以HCl形式释放；当温度高于700℃时，析出的氯主要来自于半焦燃烧时KCl气化挥发。

降低燃烧温度、缩短燃烧时间、减弱氧化性气氛、增加颗粒直径等措施均可抑制HCl分解和析出。此外，在生物质中加入一定量CaO也可以减轻氯逸出。

2.5.2二噁英 生物质燃料燃烧排放的二噁英主要来源于原材料释放及二噁英合成2个方面，500~700℃时二噁英大量生成；温度高于850℃时，98%的二噁英便会分解，但当温度在250~450℃时，会进行再合成。燃料中Cl、Cu、S等元素的存在会影响二噁英的产生量，例如Cl、Cu会促进二噁英产生，而S则会抑制二噁英的产生。吴鹏进行木屑与稻草混合燃烧实验，证明生物质燃烧过程中无机氯可转化为二噁英，测得700℃和850℃工况下排放的烟气中二噁英的排放量(以2，3，7，8-四氯二苯并-p-
二噁英的量计)分别为2.77和1.57ng/m^3
。2014年我国开始实施《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB18485—2014)，新标准将二噁英类排放限值由2001年的1ng/m^3收紧至0.1ng/m^3
。而此类生物质颗粒燃料在2种温度工况下燃烧排放的二噁英量远高于国家标准，因此，在生物质颗粒燃料燃烧时有必要考虑二噁英排放问题。通过将燃烧后烟气温度迅速降至200℃以下等措施控制二噁英在烟道中再合成。

2.5.3多环芳烃类污染物 多环芳烃(PAHS)是由于部分有机物不完全燃烧而产生的一类环境污染物，大部分有致癌作用。PAHS的主要代谢产物是含有羟基的酚类化合物，其亲电代谢物可与活性氧相互作用而破坏人体蛋白质、酯类及DNA，致使人体氧化损伤[45]。生物质颗粒燃料不完全燃烧会产生少量的PAHS，其在气相中多以小分子质量化合物的形态存在，颗粒物中则以大分子质量的化合物为主。

另外，不同生物质产生的PAHS种类和含量也有所不同：Atkins等在一种木质生物质燃料燃烧设备中检测到16种多环芳烃类化合物；张鹤丰[47]分别从水稻、小麦、玉米秸秆燃烧后气相和颗粒物中分别检测到14种和16种、11种和10种、11种和11种多环芳烃类化合物。此外，燃料种类不同，总PAHS排放量也有很大差别：木质颗粒燃料总PAHS排放量约469.4μg/Kg，荞麦壳约1657.9μg/Kg，两者差距很大。

虽然生物质燃烧后总PAHS排放量远低于煤(0~250μg/g)，但仍不可忽视。除生物质自身性质外，优化燃烧条件、提

高燃烧效率、改进燃烧设备等方法均可有效减少PAHS的产生量。此外，在生物质燃料中添加硫酸铵溶液或者直接加入元素硫也会显著降低PAHS的排放浓度。

3发展趋势与展望

生物质能属于可再生的清洁能源，可有效缓解日益恶化的环境污染和能源短缺问题。本文在综合论述生物质颗粒燃料的燃烧特性和NO_x、SO_2、颗粒物、CO及氯化物、二噁英、多环芳烃(PAHS)等污染物排放情况的基础上，针对相关问题提出建议并进行展望，旨在为生物质能的推广利用及生物质颗粒燃料排放标准制订提供依据。由于生物质能的可再生性和环境友好性，生物质颗粒燃料应用具有广阔前景，对环境保护和资源利用具有重大意义。而我国的生物质颗粒燃料多以农作物秸秆为主，与木质颗粒存在一定差异，在燃烧设备与技术上仍需要不断改进，在此提出如下建议与展望：

1)生物质颗粒燃料点火时间短、温度低及燃烧迅速等特性导致其燃烧可持续性不高，且结渣现象严重。在生物质颗粒燃料制备过程中，可适量添加添加剂来降低燃料结渣率；引进国外先进的燃烧技术，改进设备结构，提高燃料适应性；发展生物质混燃技术，提高燃烧持续性；燃烧过程中及时排渣，减轻设备腐蚀，保证设备连续运行。

2)生物质颗粒燃料燃烧过程中NO_x和SO_2排放量均较燃煤显著降低，但其排放规律仍需深入研究。建立燃烧及污染物排放规律的数值模型，并通过实验进行修正，使其更接近实际。从而优化污染物减排方案，获得最佳环境效益。

3)生物质燃料不完全燃烧会生成少量HCl、二噁英及PAHS，环境危害较大。要进一步研究氯的赋存形态，进行氯析出动力学研究，研发耐高温的新型高效固氯剂；深入研究二噁英和PAHS的生成机理及排放特性，改善燃烧条件，有效控制其在工程应用中的排放。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/107709.html