

生物质成型燃料产品质量的风险分析与监测

崔毅，牟乐

（广州特种承压设备检测研究院，广州510663）

摘要：本文从燃烧过程及燃烧后污染物排放两个方面对生物质成型燃料产品的质量进行风险分析。样品取自广州市燃用生物质质量前40名企业的共41个代表性生物质成型燃料品牌产品，并对其进行单体成型密度、抗碎强度、破碎率、低位发热量、全硫、氮、氯等7个指标的检测。风险分析表明生物质燃料中的全硫、氮、氯是影响生物质锅炉过热器腐蚀及污染物排放浓度的重要因素。经检测发现2/3的样品含氮量超过标准限定值0.5%，同时出现含硫、氯量超标现象。对此提出了生物质成型燃料产品质量重点监测指标的建议。

0引言

生物质成型燃料是以农林剩余物为主要原料，经切片—粉碎—除杂—精粉—筛选—混合—软化—调质—挤压—烘干—冷

却—质检

—包装等工艺，最

后制成成型环保燃料，具有替代常规

能源、优化能源结构、减轻环境污染等优点^[1-3]

。随着社会的发展和环境对污染物排放的相关标准提高，以及政府大力倡行“环境友好型、资源节约型、优化能源结构”的发展主题，生物质成型燃料得到了更多的应用，燃用生物质燃料的锅炉数量也逐渐增多。

由于选取的生物质原料、使用的成型设备及生产工艺不同，市面上的生物质成型燃料质量良莠不齐。目前我国尚未对生物质成型燃料产品质量进行到位的规范和实质性的监管，部分生物质成型燃料低位发热量不合格，硫、氮、氯含量超限，直接

导致燃生物质颗粒燃料锅炉

热效率低、排烟污染物含量高以及过热器管壁结渣严重

等问题^[4-7]

。因此，深入分析研究生物质成型燃料的源头产品质量风险，加强产品质量的多方位监测是必要且迫切的。这不仅保障燃用生物质成型燃料的产品质量，且在一定程度上有利于推动国内生物质燃料的市场监测规范。

本文对广州市场上普遍使用的产品进行样品采集，并对生物质成型燃料产品在使用过程中的安全问题进行风险分析。依据国内生物质成型燃料质量检测标准对样品进行指标检测，并对检测结果进行分析，为确保生物质锅炉的安全、节能及环保，以及生物质成型燃料产品质量科学监管规范的制定提供技术支持。

1安全风险评估方法和实验采集、监测

1.1生物质成型燃料安全风险评估方法

本文将从燃烧过程中的风险和燃烧后的污染物排放两个方面对生物质成型燃料进行产品质量和安全风险分析。

（1）燃烧过程中（燃料使用）的风险

在生物质锅炉过热器区域的结渣腐蚀中，生物质中的无机元素氯主要是以离子形式存在。在热解过程中，进入气相中的氯与钾、钠元素反应生成易挥发的碱金属氯化物KCl和NaCl。在生物质锅炉的中温过热器区域，KCl和NaCl等低熔点盐以气溶胶形式在管壁表面析出并形成黏结剂，飞灰附在其表面形成灰渣，随着结渣导致的管内冷却作用减弱，越来越多的飞灰黏结成更大的渣体。除了KCl和NaCl蒸气外，HCl也是一种重要的氯析出形式，可与锅炉受热面金属发生直接的反应，加速金属合金氧化腐蚀^[8-9]

。如深圳市曾出现过某锅炉仅运行100天，过热器就被HCl高温腐蚀损毁的事故案例。

（2）燃烧后（排放物）的风险

由于硫、氮、氯等元素含量超

限，生物质成型燃料在燃烧过程中会形成超标的 SO_x 、 NO_x 及氯化物， NO 、 NO_2 、 N_2O_3 等氮氧化合物经呼吸道吸入人体后，可刺激肺部，使人的呼吸机能下降，使呼吸器官发病率增高；同时燃烧过程可能产生二噁英，通过呼吸道和皮肤粘膜使人体产生中毒，并导致癌症发病率明显提高，对大气环境及周围人群健康造成严重影响。

1.2 样品采集及检测

1.2.1 样品采集

以广州市场上销售使用的生物质成型燃料产品为抽检对象。根据调研结果，目前其市场销售的品牌主要有49个，其中20个品牌的总市场占有率为90%，从中抽取了包括这20个品牌在内的41个品牌的生物质产品，品牌覆盖率83.6%；广州市燃用生物质锅炉企业共有145家，综合考虑生物质年消耗量及锅炉蒸发量，抽取排名前40的企业样品，企业覆盖率为27.5%，涉及食品、包装、洗涤、服装加工、装饰、造纸等多个行业。本次生物质成型燃料样品采集均为颗粒状，主要成分包括：棉杆、麦秸、玉米秸、落叶松、红松、混合木质、混合木屑+花生壳（1 4）等。为保证采集样品的代表性和合理性，本次抽取的生物质成型燃料产品中20批次从生物质成型燃料经销企业获得，40批次从燃用生物质成型燃料工业锅炉的使用企业采样获得。

1.2.2 检测指标与标准

欧洲标准化委员会（European Committee for Standardization, CEN）下属固体生物质颗粒燃料技术委员会（CEN/TC 335），已发布关于欧盟生物质颗粒燃料特性检验分析标准30个，涉及生物质的规格、分类、特性分析等方面。美国材料与试验协会（American Society for testing and materials, ASTM）于1985年成立了E48生物技术委员会，下设E48.05生物转化子委员会，目前共制订9项生物质检测分析标准，主要适用于生物质水分、灰分、挥发分、元素分析等的测定。我国于2010年由农业部颁布了NY/T

1878-2010《生物质固体成型燃料技术条件》^[10-11]

。其后，广东省质量技术监督局颁布了比农业部标准更严厉的省地方技术标准《工业锅炉用生物质成型燃料》（DB44/T 1052-2012）^[12]，对生物质成型燃料安全质量进行规范。

本项目从生物质成型燃料的规格及性能指标中选取单体成型密度、抗碎强度、破碎率、低位发热量、全硫、氮、氯7个指标进行风险监测，相关检测标准及方法具体如表1所示。

表1 生物质成型燃料质量检测指标及方法^[13-17]

Table 1 Index and methods of inspection of product quality of biomass briquette fuels

检测指标	检测方法
单体成型密度	NY/T 1881.7-2010 生物质固体成型燃料试验方法第7部分：密度
抗碎强度 ¹	DB44/T 1052-2012 附录 A
破碎率 ²	DB44/T 1052-2012 附录 B
低位发热量	GB/T 30727-2014 固体生物质燃料发热量测定方法
全硫	GB/T 28732-2012 固体生物质燃料全硫测定方法
氮	DL/T 568-2013 燃料元素的快速分析方法
氯	GB/T 30729-2014 固体生物质燃料中氯的测定方法

注：1 抗碎强度，生物质成型燃料在外力作用下保持原形状的能力；2 破碎率，生物质成型燃料中小于规定尺寸的破碎部分质量占测定燃料质量的百分比。

2 检测结果与讨论

本项目生物质成型燃料产品质量安全风险监测采集目前市场上销售的高中低不同档次、不同品牌、不同区域、不同生产水平的60批次生物质样品，对其含氮量、全硫含量、含氯量、单体成型密度、抗碎强度、破碎率、低位发热量7项指标进行风险监测。

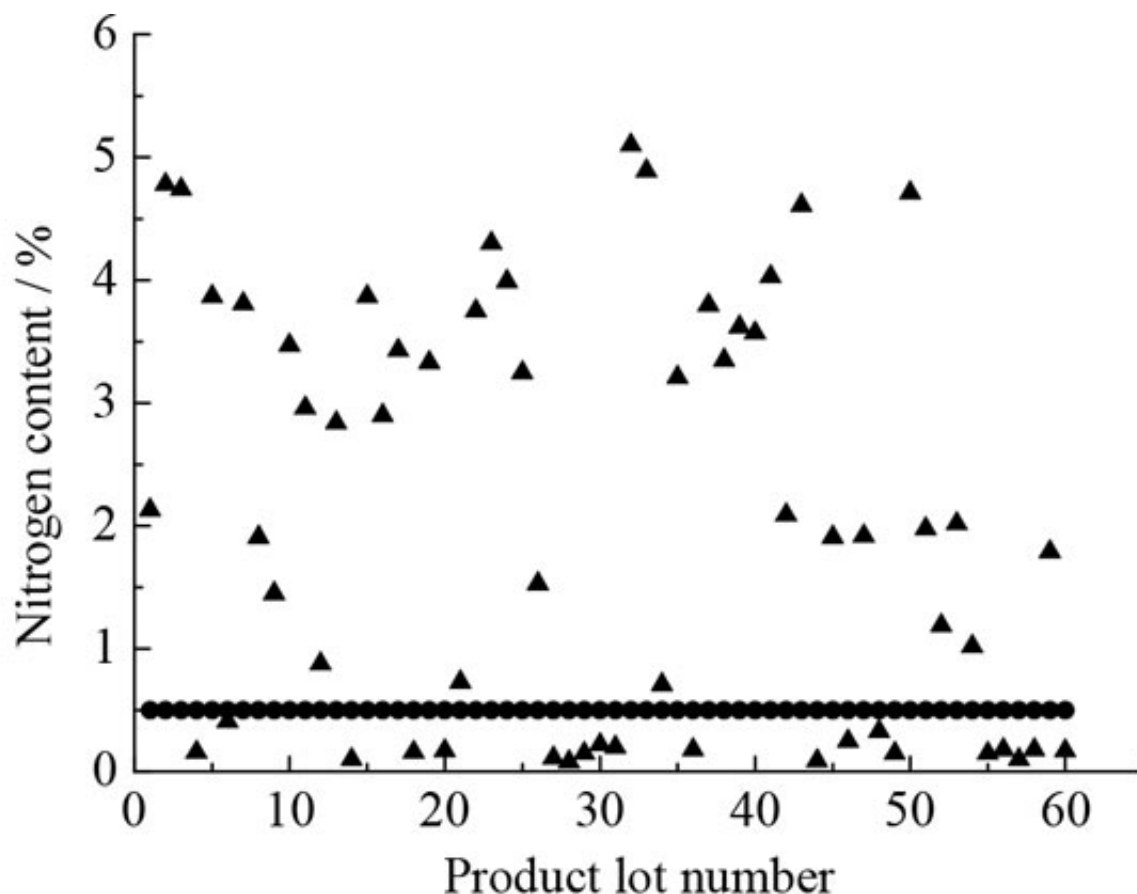


图 1 含氮量监测数据分布图

Fig. 1 Distribution of measured value of nitrogen content

图1为含氮量监测数据分布图，从图中可以看出本次监测60批次样品中仅有20个批次含氮量在0.5%以下，达到了广东省地方标准DB44/T1052-2012的使用范围。另外40批次含氮量超高，占总监测样品批次数的66.7%，超限倍数在1.46~9.78倍之间，超过控制指标的样品含氮量平均为3.09%，超限倍数为6.18倍。此外，含氮量在4.0%以上为8批次。由此

2、 N_2O_3

等污染物，燃用超高含氮量的生物质燃料必然会对城市空气造成严重的污染，增加全市的环境负荷。2014年国家环保部公布的锅炉大气污染物排放标准GB 13271-2014规定，对于在用和新建锅炉大气污染物氮氧化物的排放浓度限值分别为400mg/m³和300mg/m³。此外，2016年11月18日发布广东省环境保护厅关于征求《锅炉大气污染物排放标准》（征求意见稿）意见的函，其中对于在用和新建生物质成型燃料锅炉大气污染物氮氧化物排放浓度限值更为严格，分别为200mg/m³和150mg/m³。

。本次检测的高含氮量生物质成型燃料在燃烧过程中，氮氧化物排放浓度存在超标的可能性。因此加强生物质成型燃料含氮量的控制与监测刻不容缓。

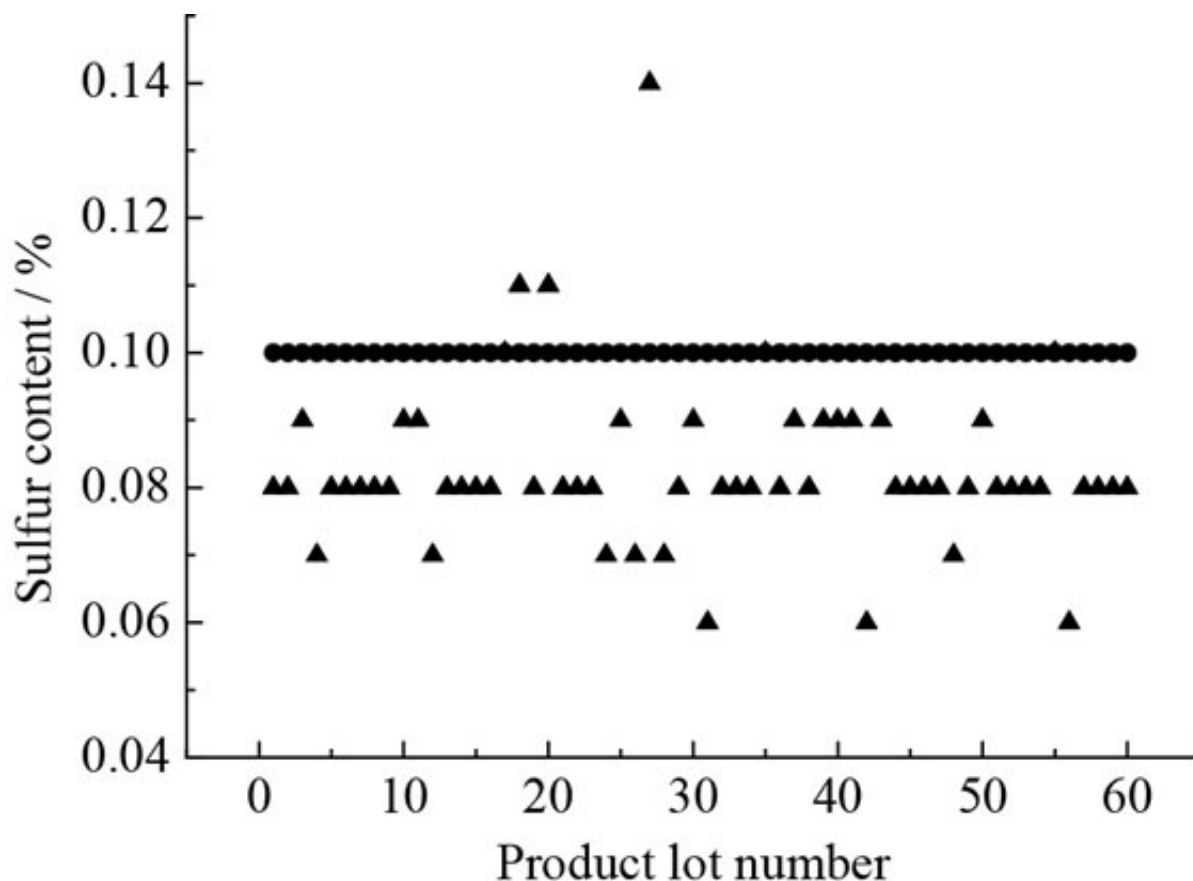


图 2 含硫量监测数据分布图

Fig. 2 Distribution of measured value of sulfur content

图2为含硫量的监测分布图，60批次样品中仅有3批次全硫含量超高，占总监测样品批次数的7.5%，生物质成型燃料含硫量基本满足标准DB44/T 1052-2012规定的使用范围。此外，含硫超限倍数在1.1~1.4倍之间，超过控制指标的样品全硫含量平均为0.12%，超限倍数为1.2倍，远小于本次监测的含氮结果。这种差异的来源主要有以下两个方面：第一，农林作物的成长过程中施加的氮肥不断富集于体内，增加了后期生物质成型燃料的氮含量，而硫不存在此现象，源头上存在氮含量超标的条件，而硫含量则不存在这种情况；第二，大部分的含硫化合物可在生物质制备燃料过程中通过简易的水洗便可去除，降低了燃料中硫的含量。近期发布的广东省环境保护厅关于征求《锅炉大气污染物排放标准》（征求意见稿）意见的函，规定在用和新建生物质成型燃料锅炉大气污染物氮氧化物的排放浓度限值分别为50mg/m³和30mg/m³。

，这必将促进和推动生物质成型燃料在源头降低含硫量的技术发展。因此，加强和完善生物质含硫量的监测与控制是生物质成型燃料市场长期发展的必然趋势。

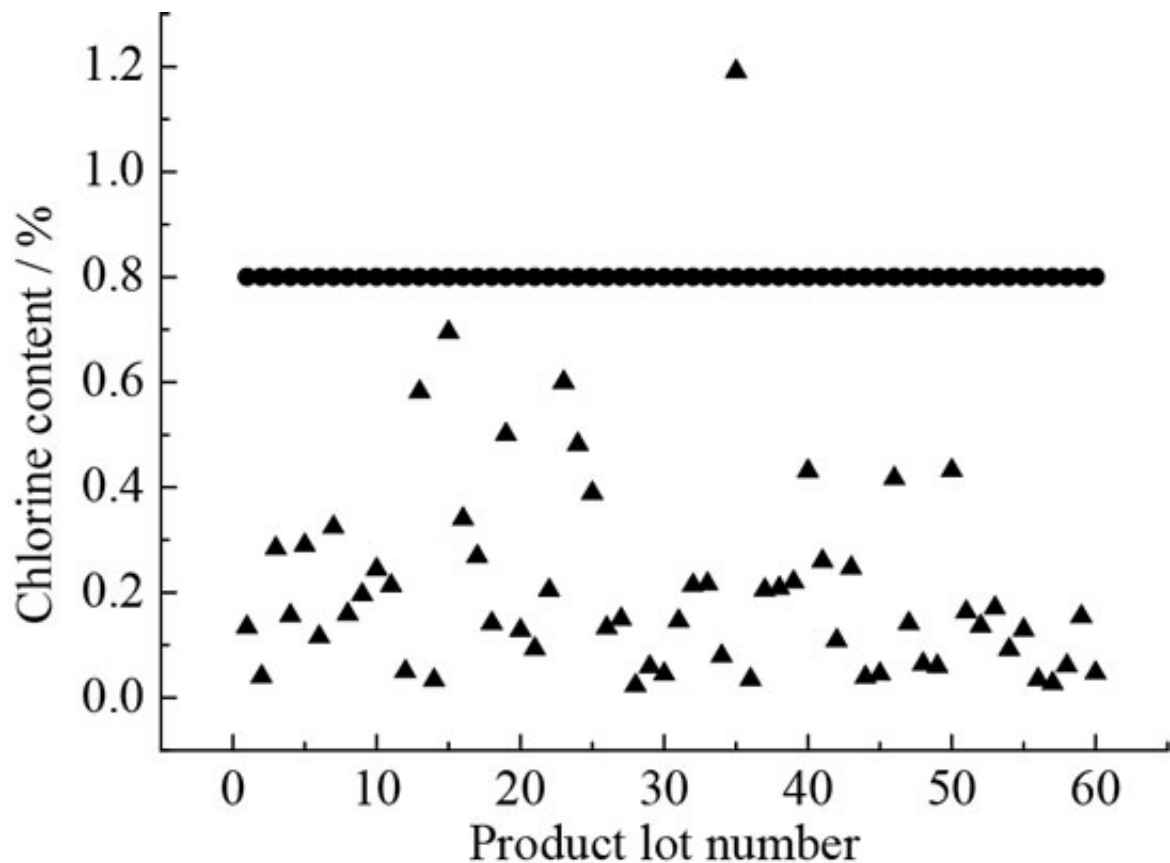


图 3 含氯量监测数据分布图

Fig. 3 Distribution of measured value of chlorine content

从图3含氯的监测图上可看出,本次检测仅有一个样品超过标准规定的0.8%,占总监测样品批次数的1.7%,超限倍数为1.5倍,超过控制指标的样品全硫含量平均为0.12%,超限倍数为0.2倍。这表明在制备生物质成型燃料过程中,对氯含量的控制有明显的效果。此外,生物质源头上含氯量低也是原因之一。低含氯量不仅减少了产物中酸性气体的排放,且极大地减少了对换热设备的酸腐蚀,生物质成型燃料低含氯量的特性使其作为可替代燃料的应用前景更为广阔。

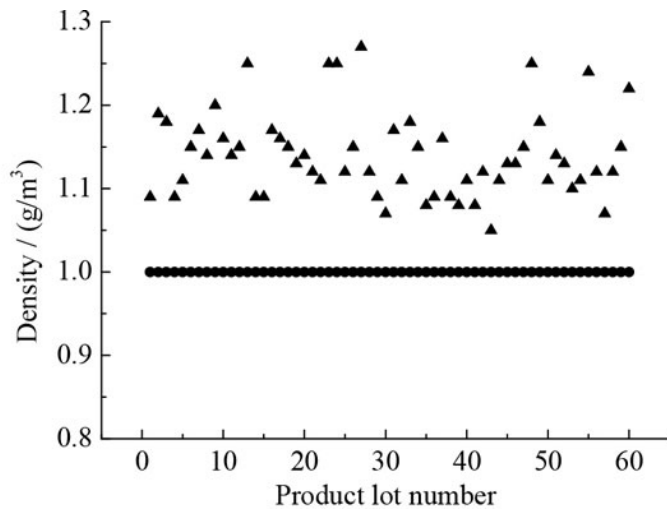


图4 单体成型密度监测数据分布图

Fig. 4 Distribution of measured value of density

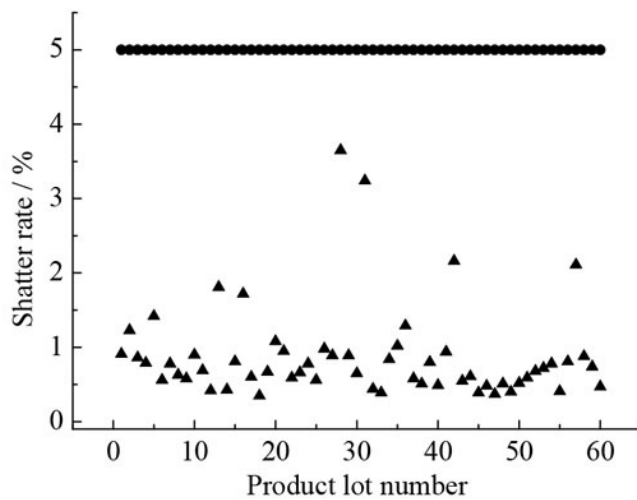


图5 破碎率监测数据分布图

Fig. 5 Distribution of measured value of shatter rate

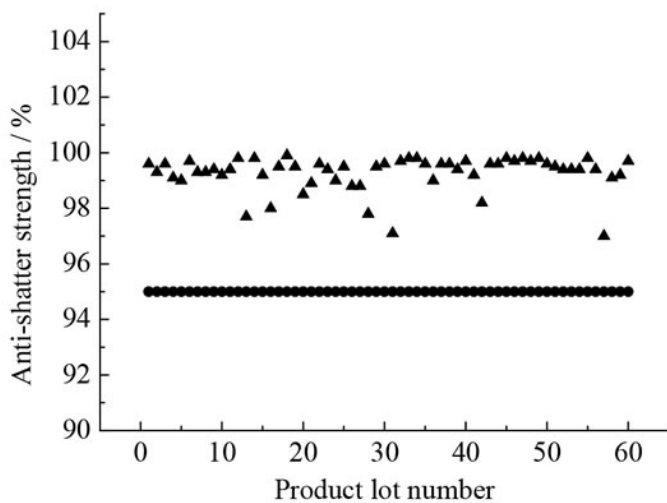


图6 抗碎强度监测数据分布图

Fig. 6 Distribution of measured value of anti-shatter strength

图4—图6为单体成型密度、抗碎强度、破碎率的监测结果。可以看出，这三项均符合标准DB44/T 1052-2012规定的颗粒型生物质燃料使用范围，即单体成型密度 $\geq 1.00\text{g/cm}^3$ 、抗碎强度 $\geq 95.0\%$ 和破碎率 $\leq 5.00\%$ 。

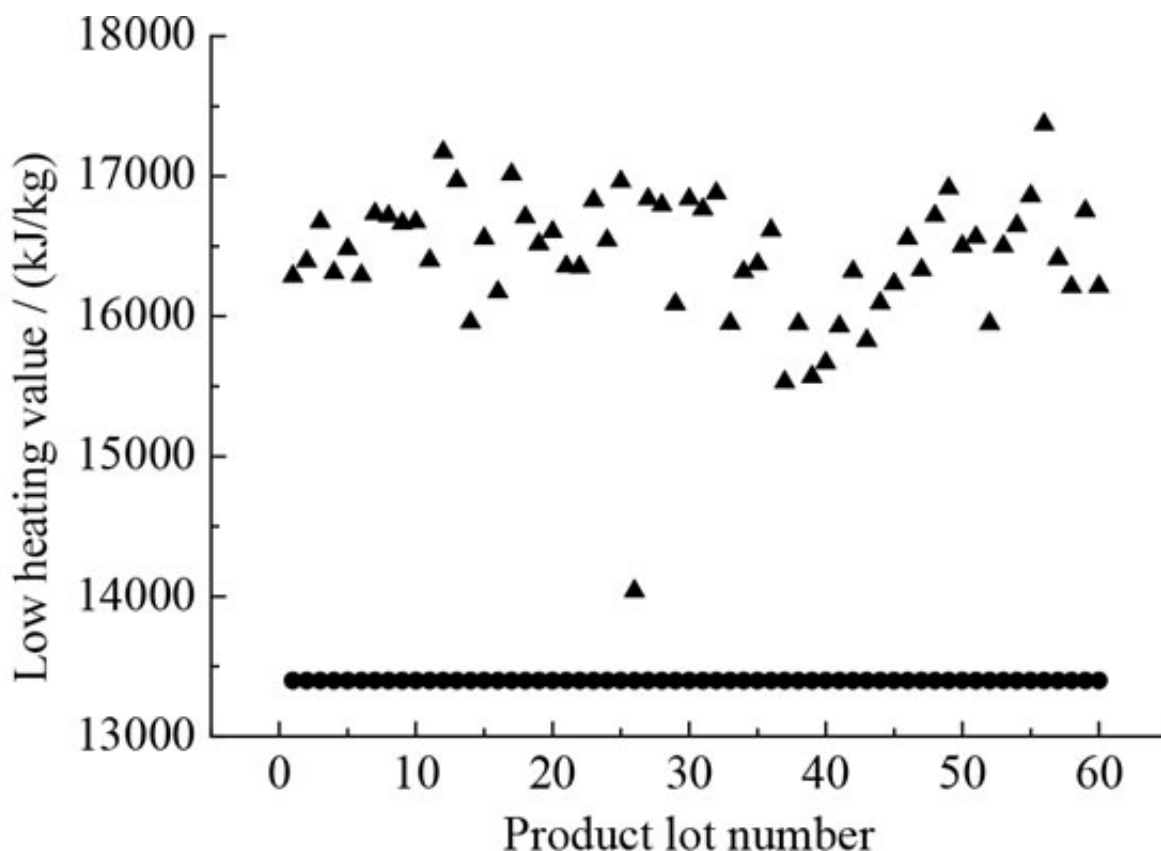


图7 低位发热量监测数据分布图

Fig. 7 Distribution of measured value of lower heating value

图7为本次生物质成型燃料低位发热量的监测结果，60批次样品中低位发热量均 $\geq 13400\text{kJ/kg}$ ，均达到了标准DB44/T 1052-2012规定的使用范围。

部分样品低位发热量达到了 17000kJ/kg ，接近褐煤或洗中煤的低位发热量。由此可见，市场上销售的生物质成型燃料在发热量的品质上有极高的保障。

本次监测生物质低位发热量在 $15500\sim 17200\text{kJ/kg}$ 波动，但对于不同燃用生物质锅炉，宜选择热值与设计燃料相近的生物质燃料，保证入炉生物质燃料低位发热量稳定均一，可降低锅炉燃烧不稳定性，提高运行效益。

3 风险监测建议及措施

据不完全统计，广州市近三年燃煤改燃生物质的锅炉数量为两百多台次，结合本次风险监测分析结果看，含氮量超标将会对广州市的大气质量带来极其恶劣的影响，并直接对民众的身体健康带来较大的负面影响。因此，根据本次风险监测活动的监测结果，本文提出以下几点建议。

(1) 积极对相关方开展质量安全风险警示

对于上文分析得到的具有严重风险的生物质成型燃料中“含氮量、全硫含量、含氯量”三个方面的问题，在科学的监管依据出台之前，监管部门要积极保持与相关生产企业、使用企业以及消费者的沟通与联系，可通过发布告知书、约谈会等形式进行风险预警，也可通过媒体对相关产品的性能进行科学普及、积极引导消费者合理消除或减弱产品质量安全风险，尽量避免产品质量安全风险事件继续发酵、膨胀，给产业健康发展带来不必要的冲击。

(2) 开展全市生物质成型燃料使用单位摸查

《广东省锅炉污染整治实施方案(2016-2018年)》(粤环【2016】12号文)中提出了“规范管理生物质能锅炉和气化项目”的工作要求,指出“在生物质原料供应(来源、品质)有保证时,生物质成型燃料和生物质气化燃气可作为一种替代燃料,在配套的专用燃烧设备上应用,禁止直接燃用生物质”。随着这份文件的深入贯彻实施,全市的生物质成型燃料使用单位必然呈现出增长态势,而由于广州市的生物质成型燃料制造企业较少,目前主要集中在省内其他地区,只能从供应源头上控制生物质成型燃料质量。因此,通过对相关使用单位的摸查,及时了解企业生产质量状况,由政府推动加强对企业的技术扶持,促进企业提升产品质量安全控制能力,保障行业健康发展。

(3) 加强对生物质成型燃料的监测观察

建议全市定期(每季度)对至少15个生物质成型燃料品牌或产品开展抽查,并在全市主要媒体公布抽查结果,以帮助使用企业正确恰当地选用生物质成型燃料,以降低含氮量、全硫含量、含氯量超限的生物质成型燃料对大气质量以及周边人群的伤害风险。

4 结论

(1) 生物质成型燃料产品质量安全的风险分析结果表明,全硫、氮、氯是影响生物质锅炉过热器腐蚀及污染物排放的生物质成型燃料产品质量的重点监测指标。广州市场上使用的生物质成型燃料样品采集检测结果显示,66%的样品存在含氮量超标问题,个别产品含硫和含氯量超标。

(2) 要加强对生物质成型燃料质量的控制与管理。定期对生物质成型燃料品牌或产品开展抽查,利用媒体公布抽查结果,以帮助使用企业正确恰当的选用生物质成型燃料,同时促进生产企业提高产品质量,保障行业的健康发展。

(3) 深入开展生物质成型燃料产品质量安全风险监测工作。对燃用生物质成型燃料的工业锅炉排放水平进行监测,进一步收集分析燃烧污染物对大气及周边人群的伤害程度,为制订更恰当更具实操性的生物质成型燃料产品质量监管规范提供理论依据。

参考文献:

- [1]魏伟,张绪坤.生物质固体成型燃料的发展现状与前景展望[J].广东农业科学,2012,39(5):135-138.DOI:10.3969/j.issn.1004-874X.2012.05.046.
- [2]刘俊红,王革华,张百良.生物质成型燃料产业化的理性思考[J].农业工程学报,2006,22(S1):146-149.
- [3]李建南,倪俊.生物质成型燃料前景分析[J].节能,2011,30(1):13-14.DOI:10.3969/j.issn.1004-7948.2011.01.003.
- [4]陈德民,柳锋,杨晴,等.生物质直燃系统的能耗分析和温室气体排放[J].太阳能学报,2016,37(3):553-558.DOI:10.3969/j.issn.0254-0096.2016.03.005.
- [5]牛胜利,路春美,高攀,等.生物质再燃降低NO_x排放的实验研究[J].燃料化学学报,2008,36(5):583-587.DOI:10.3969/j.issn.0253-2409.2008.05.013.
- [6]蹇守卫,孙孟琪,何桂海,等.生物质燃料高温燃烧过程中有害气体的排放[J].生态与农村环境学报,2016,32(5):842-846.DOI:10.11934/j.issn.1673-4831.2016.05.024.
- [7]田贺忠,赵丹,王艳.中国生物质燃烧大气污染物排放清单[J].环境科学学报,2011,31(2):349-357.
- [8]刘洋,牛艳青,谭厚章,等.生物质锅炉二级过热器结渣恶化机制分析[J].中国电机工程学报,2011,31(14):8-12.
- [9]余春江,骆仲决,张文楠,等.碱金属及相关无机元素在生物质热解中的转化析出[J].燃料化学学报,2000,28(5):420-425.DOI:10.3969/j.issn.0253-2409.2000.05.009.
- [10]张百良,任天宝,徐桂转,等.中国固体生物质成型燃料标准体系[J].农业工程学报,2010,26(2):257-262.DOI:10.3969/j.issn.1002-6819.2010.02.044.

[11]中华人民共和国农业部.生物质固体成型燃料技术条件：NY/T1878-2010[S].北京：中国农业出版社，2010.

[12]广东省质量技术监督局.工业锅炉用生物质成型燃料：DB44/T1052-2012[S].北京：中国标准出版社，2012.

[13]中华人民共和国农业部.生物质固体成型燃料试验方法第7部分：密度：NY/T1881.7-2010[S].北京：中国农业出版社，2010.

[14]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会.固体生物质燃料发热量测定方法：GB/T30727-2014[S].北京：中国标准出版社，2014.

[15]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会.固体生物质燃料全硫测定方法：GB/T28732-2012[S].北京：中国标准出版社，2013.

[16]国家能源局.燃料元素的快速分析方法：DL/T568-2013[S].北京：中国电力出版社，2014.

[17]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会.固体生物质燃料中氯的测定方法：GB/T30729-2014[S].北京：中国标准出版社，2014.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/112669.html>