

生物质炭化成型燃料直燃特性分析

侯宝鑫, 张守玉, 茆青, 姚云隆, 涂圣康, 金涛, 赵孟浩

(上海理工大学能源与动力工程学院, 上海200093)

摘要:以棉杆和木屑为原料制备生物质炭化成型燃料(biomass carbonized for mingfuel, BCFF).对成型燃料进行了热重分析,选择温度为550、700和850的灰样进行X射线荧光光谱(X-ray fluorescence, XRF)、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析、灰熔融实验。TG实验表明:BCFF燃烧过程经历吸热失水、挥发分析出及燃烧、固定碳燃烧和燃尽4个阶段。F分析表明:随灰化温度从550升高至815, K减少了56.2%, Na减少了26.5%, Cl减少了75%, 而Ca增加了41.6%, 且在700~815之间K、Na、Cl元素损失最大。XRD分析表明:BCFF燃烧灰样的成分主要是石英、单钾芒硝、钙沸石、索伦石、方镁石和硫酸盐等。温度从550升至700时,灰样中KCl消失和出现了钙沸石;升至815时,索伦石消失,分解生成氧化钙、氧化硅、氧化铝等稳定的高温共融体。研究结果可为生物质锅炉燃料选择方面提供理论依据。

当今世界面临日益严峻的环境和能源问题,生物质作为一种清洁的可再生能源,因其储量丰富及低碳环保等特点已逐渐为世界各国所重视^[1-3]

。目前生物质资源的利用技术主要可分为3类:物理转换、热化学转化和生物化学转化。目前,针对这3类转化方式应用较为广泛的利用技术主要有生物质直燃、

气化、热解、厌氧处理等方法^[4-5]

。将生物质直接燃烧应用于发电和供热,发展迅速,但是生物质中较多的钾、钠、钙、磷等无机元素在锅炉内直燃时会在炉膛内形成熔渣或以

飞灰形式沉积在尾部受热面,影响机组的安全性、

可靠性和经济性^[6-7]

。目前,不少文献已经对原料直燃后灰分的性

质进行了研究,肖瑞瑞等^[8]

研究了稻草、松木屑和梧桐树叶3种生

物质在不同温度下灰的理化特性。王爽等^[9]研究了海藻灰的熔融特性。牛艳青等^[10]

研究了辣椒杆灰熔融特性。而对炭化成型燃料鲜有报道。与普通薪材燃料相比,生物质炭化成型燃料(BCFF)具有密度高、强度大、便于运输和装卸、易燃、燃烧性能好、热值高、灰渣少、燃料操作控制方便等优点。本文为生物质锅炉安全高效运行提供一种以棉杆和木屑为原料炭化处理后添加黏结剂压制的生物质成型燃料,通过热重实验(TG)探究燃烧性能并对不同温度燃烧后灰产物进行了X射线衍射(XRD)、X射线荧光光谱(XRF)分析,探究了灰化温度对灰成分和灰熔融特性的影响,对进一步提高生物质成型燃料在生物质锅炉中的运用有重要意义。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验原料为棉杆(新疆)和木屑(上海),实验设备有电子天平、破碎机、水浴锅、搅拌机、成型机、管式炉和HR-4灰熔融性测试仪,实验试剂有淀粉(工业一级,上海展云化工有限公司生产)、羧甲基纤维素钠、氢氧化钠、双氧水、四硼酸钠和磷酸三丁酯等,均为分析纯。

1.2 黏结剂的配制

根据参考文献^[11]配制黏结剂:称量淀粉50g,在500mL的烧杯中用50mL蒸馏水调制成淀粉乳,加入5g的氢氧化钠,糊化30min,得到淀粉胶液。再加入质量0.5g的双氧水,直到淀粉胶液颜色呈乳白色。再取10g羧甲基纤维素钠,溶于100mL蒸馏水不断搅拌。取2g四硼酸钠,一起加入到放在水浴锅(恒温70)中的三口烧瓶内不断搅拌,反应30min,滴加少许磷酸三丁酯消泡。

1.3 实验样品的制备

实验选用棉杆(新疆)、木屑(上海)的工业分析和元素分析见表1,按照煤制灰标准(GB/T 212—2001)测其矿物质组分,见表2,所有原料用破碎机破碎使其粒径小于1mm,放在105下干燥6h后备用。用电子天平称取40g左右原料(木屑和棉杆质量比1:3)均匀加入石英管。将气体管路连接好后通入氮气(流量为200mL/min),在保证出气无氧的情况下开

始炭化实验.实验中升温速率为10 /min，升至600 后，恒温30min，然后在氮气保护下冷却至室温。炭化完成后，研磨使获得的生物质炭粒径小于0.1mm，然后将研磨后获得的样品与自己配置的黏结剂按照质量比10 7的比例混合均匀送入20MPa成型设备中压制成型。经过成型之后的成型块放入200 干燥炉内，通以200mL/min的惰性气体氮气保护，干燥热处理1h之后降至室温，制得生物质炭化成型燃料。

表 1 原料样品的工业分析和元素分析

样品	工业分析/%				元素分析/%					$Q_{net,ad}$ (MJ·kg ⁻¹)
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	$F_{C,ad}$	$w_{C,ad}$	$w_{H,ad}$	$w_{O,ad}$	$w_{S,ad}$	$w_{N,ad}$	
棉杆	4.25	3.78	72.11	19.86	47.56	3.18	39.97	0.86	0.40	17.96
木屑	2.13	1.64	80.67	15.56	53.60	2.78	38.86	0.96	0.03	19.75

表 2 原料样品的灰分组分分析(质量分数) %

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
棉杆	11.69	1.75	1.13	30.80	13.88	1.39	6.30	18.86	10.03	4.07
木屑	40.57	6.79	11.64	27.48	4.66	0.85	3.81	1.77	0.85	0.80

1.4样品灰的制取

将生物质炭化成型燃料破碎至粒径均小于1mm用以实验，国内对于生物质灰的制取目前还没有相应的标准，本文根据我国煤制灰标准(GB/T 212—2001)确定灰化温度为815 ，另外选取550 、700 作为对比，实验在马弗炉上进行。通过四分法取6份质量为(0.5±0.05)g的试样，分别在550 、700 、815 的马弗炉中灼烧1h后取出称量并观察灰皿内残留灰。

1.5生物质特性实验分析

采用美国TE公司生产的Pyris1TGA热重分析仪进行生物质炭化成型燃料热重实验，试样质量为3mg，升温速率为15 /min，加热终温为800 ，样品气氛为90%氮气、10%氧气，流量为50mL/min。

采用德国Bruker公司产的D8ADVANCE多晶X射线粉末衍射仪对不同温度下制得的灰样进行XRD实验。其衍射工作参数为：阳极靶Cu靶，衍射波长0.15406nm，工作电压40kV，电流40mA，NaI闪烁计数器，石墨单色器滤色片，扫描速度4° /min，步长0.02° ，扫描角度2θ 为10° ~ 80° 。

采用日本岛津XRF-1800型X射线荧光光谱分析仪进行生物灰的成分分析。其工作参数为：最大功率4kW，扫描速度20° /min，步长0.1° ，元素扫描范围为硼~铀。

2结果与讨论

2.1原料的成分分析

从表1可知，棉杆与木屑固定碳产率较高，空干基低位发热量分别为17.96MJ/kg和19.75MJ/kg，在生物质中热值是比较大的，挥发分产率较高，易于燃烧，硫的含量低，燃烧后SO₂的排放量小，因此本文选取此两种实验原料。由表2的灰分分析可以发现，棉杆中的Ca、Mg、K和Na含量较高，均超过了10%，而木屑中仅有Ca超过10%，因此对原料先进行炭化处理，以防止原料直燃造成结渣和腐蚀。

2.2生物质炭化成型燃料的燃烧特性分析

图1为生物质炭化成型燃料的TG-DTG曲线，从图1可以看出，生物质炭化成型燃料的燃烧过程分为4段： 室温到150 为生物质炭化成型燃料失水阶段，DTG曲线在60 对应失重峰值，此阶段仅失重5%为燃料本身含水率； 150~393 为挥发分的析出及其燃烧阶段，其中DTG曲线在240 对应挥发分析出的第1个峰值； 393~543 为固定燃烧阶段，其中在396 对应着火点，在460 时，DTG曲线达到第2个峰值，此时已经失重51%，此阶段之后的失重率达到90%； 543 以后，生物质炭化成型燃料的剩余燃烧产物质量基本不变，说明固定碳的燃烧基本结束。一直到温度为800 时，生物质炭化成型燃料的失重率变化缓慢，直至完全为零，此阶段失重率为5%。燃烧过程总的失重为95%，因此剩余的灰渣较少。

在生物质炭化成型燃料燃烧过程中，定义了几个重要的燃烧特征参数，生物质炭的着火温度Ti是采用TG-DTG联合

定义法确定的,如图1所示,过DTG曲线峰值点A作垂线,与TG曲线交于点B,过点B作TG曲线的切线,过TG曲线开始失重点作水平线,与TG曲线切线交于点C,交点C对应的温度即为燃料的着火温度,如有多峰,取最大速率对应的峰值点与TG曲线交点来确定^[12]

。燃尽温度 T_e 取样品失重达到99%时对应的温度^[13]

。由图1可以看出, T_i 为396, T_e 为543, 393~543是失重的主要阶段,也是燃烧发生的主要阶段。超过这个阶段后,失重率很小,说明反应基本完毕,剩余的是燃烧残留物。因此,本文选取燃烧段刚结束点的温度550,按煤制灰标准对应的温度815,另外选取温度为700的中间点作为参考来研究灰化温度对灰成分和灰熔融特性的影响。

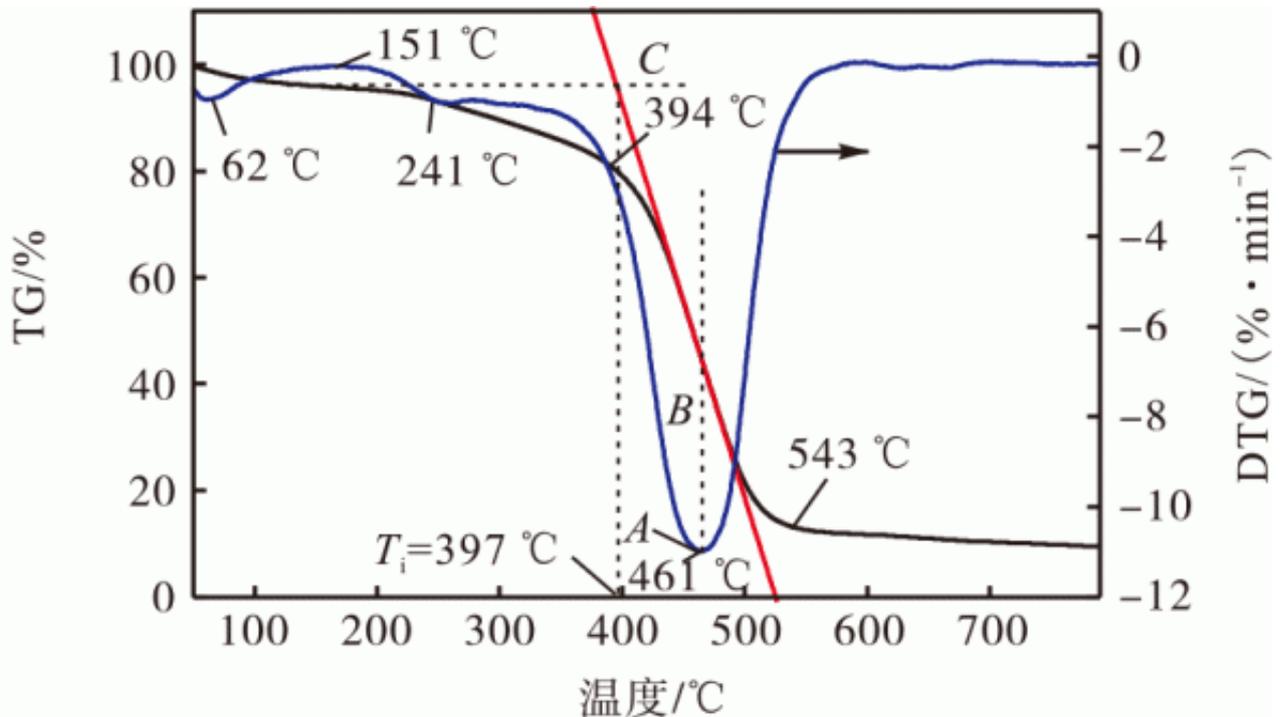


图 1 生物质炭化成型燃料的 TG-DTG 曲线

2.3 生物质炭化成型燃料燃烧灰含量的测定

不同温度下生物质炭化成型燃料的灰分含量见表3,从表3可以看出,随着燃烧温度的升高,燃料成灰率不断下降。这是因为温度越高,样品燃烧越充分,生物质内的许多有机物分解燃烧及低熔点的物质高温下容易挥发生成高熔点的难挥发性物质,使灰的质量减少^[14]

。由表3还可以看出,相比700~815,550~700的成灰率明显下降,因为550的灰化温度太低导致生物质燃烧不充分,灰中还含有一定量的可燃物成分,所以成灰率下降明显。另外通过观察不同温度下样品所形成的灰样发现:550灰样冷却后呈浅黄色粉末状,也说明了燃烧不充分;700灰样冷却后呈浅棕色且出现微结块现象;815灰样冷却后表面呈绿色,也有微结块现象,且随着成灰温度升高密度增大。其他生物质也出现类似的现象^[15]。

表 3 不同温度下生物质炭化成型燃料燃烧的灰分含量

燃烧温度/°C	样品质量/g	灰样质量/g	成灰率/%
550	0.50	0.042 8	8.56
700	0.50	0.031 0	6.20
815	0.50	0.028 6	5.72

2.4 生物质炭化成型燃料的灰成分XRF分析

XRF定量分析见表4。由表4可以看出，随灰化温度的升高，K、Na、Cl含量下降，且在700~815 之间K、Na、Cl元素损失最大。另外，除O、P、S、Cr等元素含量随温度无明显变化外其他元素含量上升。815 灰样相对于550 灰样而言，K减少了56.2%，Na减少了26.5%，Cl减少了75%，而Ca增加了41.6%。说明碱金属与Cl元素等迁移受温度影响比较大，即燃烧温度增高时烟气中的K、Na和Cl元素增加，烟气腐蚀性增加^[16-17]。

为方便利用煤灰熔融特性分析的各种指标，将各元素转化为氧化物，并进行归一化处理，处理结果见表5。由表5可以看出，K₂O和Na₂O所占比例下降，TiO₂先上升后下降，其他氧化物含量上升。

表 4 不同温度生物质炭化成型燃料燃烧灰样的 XRF 分析结果

温度/℃	C	O	Ca	Mg	Mn	K	Na	P	Si	Fe	S	Al	Ti	Cr	Cl
550	13.11	27.23	17.77	6.46	7.33	16.07	7.25	2.02	0.68	0.88	0.39	0.15	0.08	0.05	0.08
700	9.53	28.02	18.71	7.81	7.26	15.29	7.20	2.14	0.90	1.03	0.41	0.23	0.18	0.05	0.07
815	4.24	28.30	25.23	12.5	9.73	7.05	5.33	2.99	1.56	1.51	0.49	0.34	0.14	0.10	0.02
变化趋势	↓	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑	↓

表 5 不同温度的生物质炭化成型燃料燃烧灰样的氧化物归一化处理后结果

温度/℃	CuO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂
550	30.42	12.32	11.05	23.1	11.10	5.41	1.69	1.58	1.13	0.33	0.16
700	30.51	14.39	11.14	21.06	10.69	5.52	2.16	1.75	1.17	0.49	0.35
815	35.42	20.87	12.53	8.55	7.26	6.91	3.37	2.15	1.22	0.65	0.24
变化趋势	↑	↑	↑	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓

不同温度下生物质炭化成型燃料成灰灰样各结渣特性指标对比见表6，由表6可以看出，按照酸碱比、铁钙比、硅比、硅铝比还是污垢指数与白云石含量^[18]

，各温度成灰均严重结渣，且随温度升高，结渣程度相对减弱。在灰的熔融实验中，得出不同温度的灰熔点见表7，由灰的软化温度判断燃料结渣性^[19]

可知，550、700、815 制得的灰软化温度小于1260，严重结渣。而在灰的熔融实验中，550、700、815 制得的灰在900 时取出灰样未发现底部与灰锥托板明显黏连及出现大团结块现象即微结渣，因此对于生物质成灰参照煤的熔融特性评价指标是不正确的。这与生物质灰的熔融特性取决于灰内所生成的共熔融物质，而非简单的成灰灰分比值判断结渣的结论一致^[10]。

各参数分别记为碱酸比R1，铁钙比R2、硅比R3、硅铝比R4、污垢指数R5、白云石含量R6表达式如下：

$$R_1 = (m_{Fe_2O_3} + m_{CaO} + m_{MgO} + m_{K_2O} + m_{Na_2O}) / (m_{SiO_2} + m_{Al_2O_3} + m_{TiO_2})$$

$$R_2 = m_{Fe_2O_3} / m_{CaO}$$

$$R_3 = m_{SiO_2} / (m_{SiO_2} + m_{Fe_2O_3} m_{CaO} + m_{MgO})$$

$$R_4 = m_{SiO_2} / m_{Al_2O_3}$$

$$R_5 = (m_{Fe_2O_3} + m_{CaO} + m_{MgO} + m_{K_2O} + m_{Na_2O}) / (m_{SiO_2} + m_{Al_2O_3} + m_{TiO_2}) \times (m_{K_2O} + m_{Na_2O})$$

$$R_6 = (m_{CaO} + m_{MgO}) / (m_{Fe_2O_3} + m_{CaO} + m_{MgO} + m_{K_2O} + m_{Na_2O})$$

表 6 不同温度下 BCFF 成灰灰样各结渣特性指标对比

温度/℃	碱酸比	铁钙比	硅比	硅铝比	污垢指数	白云石含量
550	36.00	0.052	0.037	5.121	1 231.0	0.544
700	26.15	0.057	0.044	4.408	831.6	0.572
815	17.43	0.061	0.055	5.185	275.6	0.758

表 7 不同温度的生物质炭化成型燃料燃烧灰样的灰熔点

温度/℃	变形温度/℃	软化温度/℃	半球温度/℃	流动温度/℃
550	786	914	1 005	1 131
700	831	954	1 050	1 158
815	1 165	1 205	1 258	1 294

2.5 生物质炭化成型燃料的灰成分XRD分析

图2为灰成分XRD分析

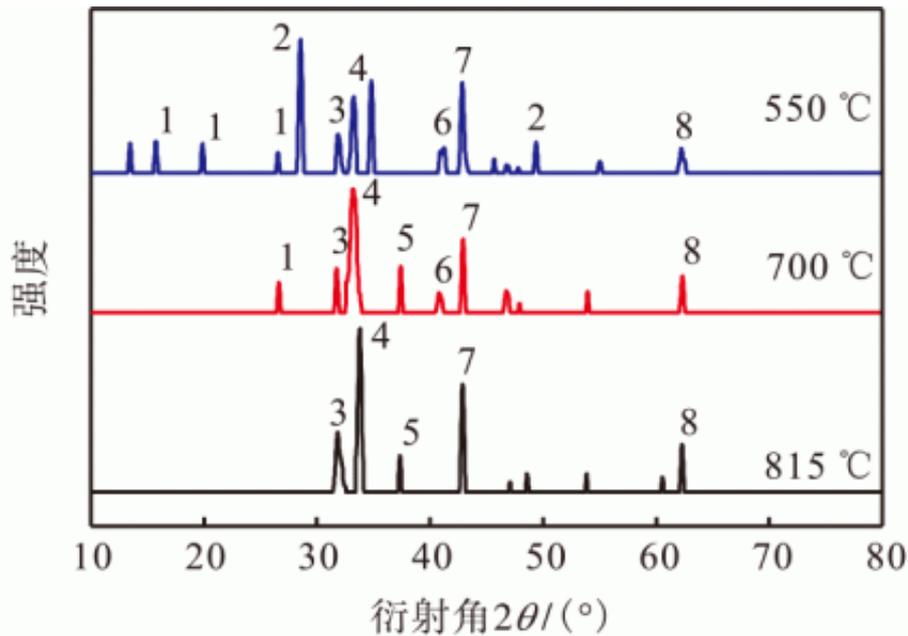
，由图2可知，生物质炭化成型燃料燃烧灰样的成

分主要是石英(SiO₂)、单钾芒硝(K₂SO₄)、钙沸石(CaAl₂Si₃O₁₀)、索伦石(Ca₂[Si₂O₅(OH)₂]·H₂O)及方镁石(MgO)、硫酸钙等。在550 时灰样的主要成分为石英、钾盐、钙盐、硫酸盐、索伦石和方镁石。700 时

，灰样中主要成分为石英、硫酸盐、钙盐、钙沸石、索伦石和方镁石，其中KCl消失，出现了钙沸石。815 时，灰样中主要成分为钙盐、水钙沸石、方镁石，其中索伦石消失。这是由于随着温度的升高，低熔点的钾盐及其氯化物挥发，K和Cl元素可能形成复杂的

化合物，没有检测出来，或者以气溶胶的形式随烟气离开^[20-22]

。另外，随着温度的升高，出现了钙沸石，分解生成氧化钙、氧化硅、氧化铝等稳定的高温共融体。图2和表3的分析证实XRD所反映出的结晶相组分与XRF成分分析结果相吻合。



1— SiO_2 ; 2— KCl ; 3— CaSO_4 ; 4— CaMnO_3 ; 5— $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$;
6— $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; 7— K_2SO_4 ; 8— MgO

图 2 不同温度的生物质炭化成型燃料燃烧灰样的 XRD 分析结果

3结论

(1)热重分析实验表明，生物质炭化成型燃料燃烧过程分为4段，分别为水分析出、挥发分析出、固定碳燃烧、燃尽阶段。其中着火点 T_i 为396，燃尽点 T_e 为543，393~543是失重的主要阶段，也就是燃烧发生的主要阶段，因此选取550作为灰化温度的起始点。

(2)随着燃烧温度的升高，燃料成灰率不断下降，但下降的趋势减弱。550灰样冷却后呈浅黄色粉末状；700灰样冷却后呈浅棕色，且出现微结块现象；815灰样冷却后表面呈绿色，也有微结块现象，且随着成灰温度升高密度增大，说明550燃烧不充分，700出现微结渣，815微结渣加强。

(3)XRF分析表明，随灰化温度从550升高至815，灰样中K、Na、Cl减少，而Ca增加，O、P、S、Cr等元素含量随温度无明显变化，其他元素含量上升，且在700~815之间，K、Na、Cl元素损失最大，说明碱金属与Cl元素等的迁移受温度影响比较大。按照结渣判断指标，得到各温度成灰均严重结渣，且随温度升高，结渣程度相对减弱。而实际在灰的熔融实验中550、700、815制得的灰微结渣，因此对于生物质成灰按照煤的熔融特性评价指标是不正确的。生物质灰的熔融特性取决于灰内所生成的高温共融体，而非简单的成灰灰分比值判断结渣。

(4)XRD分析表明，生物质炭化成型燃料燃烧灰样的成分主要是石英、单钾芒硝、钙沸石、索伦石及方镁石、硫酸钙等。随着温度的升高，钾盐及其氯化物减少和消失，出现了钙沸石，分解生成氧化钙、氧化硅、氧化铝等稳定的高温共融体。由此，判断灰的结渣特性应由其组成灰分的组分特性来决定。

参考文献：

[1]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过程中的转化析出[J].燃烧化学学报，2000，28(5)：420-425.

[2]徐珊楠，王爽，王谦，等.海藻颗粒流化床燃烧后灰孔隙结构分析[J].燃烧科学与技术，2015，21(1)：41-46.

- [3]Lin W , Dam-Johansen K , Frandsen F. Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors [J].Chemical Engineering Journal , 2003 , 96(1/2/3) : 171-185.
- [4]谢泽琼.生物质燃烧碱金属及氯排放特性研究[D].广州：华南理工大学电力学院，2013.
- [5]蒲舸，张力，辛明道.王草的热解与燃烧特性实验研究[J].中国电机工程学报，2006，26(11)：65-69.
- [6]骆仲决，陈晨，余春江.生物质直燃发电锅炉受热面沉积和高温腐蚀研究进展[J].燃烧科学与技术，2014，20(3)：189-198.
- [7]程伟良，王立成，李柏杰，等.生物质锅炉中温过热器结渣机理研究[J].燃烧科学与技术，2014，20(5)：401-405.
- [8]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.
- [9]王爽，姜秀民.海藻生物质灰熔融特性分析[J].中国电机工程学报，2008，28(5)：96-101.
- [10]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，2010，11(30)：68-72.
- [11]代永上.羧甲基纤维素(CMC)复配淀粉胶粘剂的研究[D].青岛：中国海洋大学材料科学与工程学院，2012.
- [12]方立军，于澜.富氧环境下煤粒燃烧特性的热重实验[J].燃烧科学与技术，2014，20(4)：297-302.
- [13]Gannoun H , Othman N B , Bouallagui H , et al.Meso-philic and thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewaters and abattoir wastewaters in an upflow anaerobic filter [J].Industrial and Engineering Chemistry Research , 2007 , 46(21) : 6737-6743.
- [14]Vassilev S V , Kitano K , Takeda S , et al.Influence of mineral and chemical-composition of coal ashes on their fusibility [J].Fuel Processing Technology , 1995 , 45(1) : 27-51.
- [15]程伟良，王立成，李柏杰.新疆棉秆直燃特性分析[J].热能动力工程，2014，29(5)：571-575.
- [16]Johansen J M , Jakobsen J G , Frandsen F J , et al.Re-lease of K , Cl , and S during pyrolysis and combustion of high-chlorine biomass [J].Energy & Fuels , 2011 , 25(11) : 4961-4971.
- [17]Aho M , Paakkinen K , Taipale R.Quality of deposits during grate combustion of corn stover and wood chip blends [J].Fuel , 2013 , 104(2) : 476-487.
- [18]张浩.基于灰成分的生物质结渣特性研究[D].济南：山东大学能源与动力工程学院，2010.
- [19]余亮英，王琳玮，李培生，等.基于生物质灰成分的灰软化温度预测模型研究[J].燃烧科学与技术，2013，19(5)：407-412.
- [20]刘洋，刘正宁，谭厚章，等.生物质灰结渣机理研究[J].工程热物理学报，2010，31(5)：895-899.
- [21]骆仲决，陈晨，余春江.生物质直燃发电锅炉受热面沉积和高温腐蚀研究进展(主编特邀)[J].燃烧科学与技术，2014，20(4)：189-198.
- [22]王毅斌，王学斌，谭厚章，等.生物质燃烧过程中碱金属的结晶行为[J].燃烧科学与技术，2015，21(5)：435-439.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/124489.html>