藻类生物质燃烧SO2与CO2的排放特性与机理

张航，赵兵涛，刘旺

(上海理工大学能源与动力工程学院，上海200093)

摘要：为探究藻类生物质燃烧过程中SO_2与CO_2的排放特性，利用管式炉对典型藻类生物质条浒苔、马尾藻和小球藻在不同温度及配比下燃烧时SO_2与CO_2排放特性进行了实时在线测量，并进行了S、C转化机理的初步分析。结果表明，随着温度的升高，燃尽时间缩短，SO_2与CO_2实时排放量增加。随着生物质量的增加，藻类生物质燃烧时SO_2与CO_2排放量增加，但排放量增加幅度不同。当生物质质量为75mg、150mg、225mg时：马尾藻SO_2排放量分别为0.18mg、0.30mg、0.31mg，CO_2排放(体积分数)分别为2.47%、4.81%、6.42%；条浒苔SO_2排放量分别为1.14mg、2.61mg、3.95mg，CO_2排放(体积分数)分别为3.16%、5.05%、8.32%；小球藻SO_2排放量分别为0.79mg、1.93mg、3.92mg，CO_2排放(体积分数)分别为4.71%、6.75%、13.26%。藻类生物质混烧的结果表明，当小球藻、条浒苔以及小球藻、马尾藻等比例混燃，在800℃时SO_2排放总量均降低，混燃样品自身含硫量以及碱金属元素含量对SO_2排放影响较大。

生物质作为一种新能源和可再生能源具有可再生、储量大、分布广等特点[1-3]。燃烧是生物质能源高效利用的重要方式之一。近年来，针对生物质燃烧过程中污染物排放特性的研究日益受到重视。例如，通过林木类与农业类生物质燃烧及对比试验揭示了生物质燃烧污染物排放特性[4-5]，为生物质的合理利用提供了指导，还有对垃圾类生物质燃烧过程中烟气污染物的控制工艺进行分析[6]，此外，还包括对多种固体生物质燃料的燃烧利用以及污染物排放特性的综合研究[7]。

但是，与常规生物质不同，水生生物质尤其是以藻类为代表的新型水生生物质，具有生长周期短、繁殖快、可模化利用等特性[8]。目前对其干态化能源利用的方式局限于热解、燃烧性能和灰熔融特性等方面的研究[9-12]，而对其燃烧过程中污染物的排放特性尤其是硫氧化物与碳氧化物的排放特性的研究较少。

基于以上分析，本文进行了典型藻类生物质在管式炉内燃烧时SO_2与CO_2排放特性的试验。着重研究了温度、生物质量以及配比混燃对其燃烧硫氧化物与碳氧化物排放特性的影响，从而为藻类生物质干态化规模利用提供参考。

1实验设备材料及方法

1.1实验设备及材料

如图1所示，燃烧装置为管式炉反应器，反应器为外径40mm、内径30mm的刚玉管。实验材料为山东省无棣县小球藻(Ch)、浙江省宁波条浒苔(En)、海南省马尾藻(Sa)。3个藻种平均粒径D50分别为86.8μm(Ch)、87μm(En)、88μm(Sa)。3种藻类元素分析见表1。

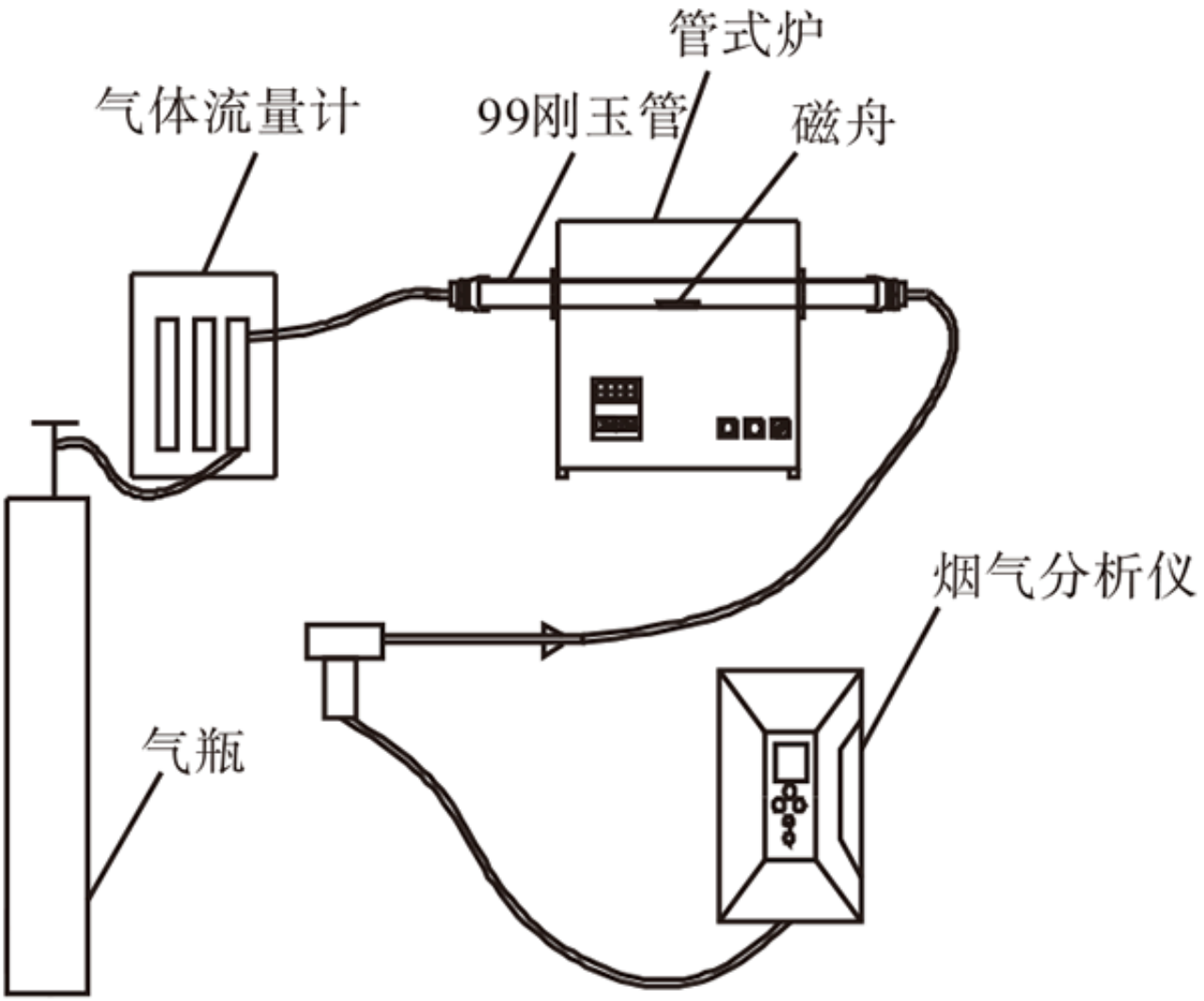


图 1　实验装置流程示意

表 1　3种藻类元素分析

试　样	$w_{C,ad}$/%	$w_{H,ad}$/%	$w_{O,ad}$/%	$w_{N,ad}$/%	$w_{S,ad}$/%	w_K/(mg·g^{-1})	w_{Ca}/(mg·g^{-1})	w_{Mg}/(mg·g^{-1})
条浒苔	29.32	4.41	26.58	4.04	2.34	39.27	6.65	25.17
马尾藻	28.82	3.89	25.26	1.13	0.41	53.43	22.89	19.00
小球藻	50.42	7.25	19.32	8.82	1.56	2.83	5.32	0.07

1.2试验方法

将管式炉升温至实验所需温度(600°C、700°C、800°C和900°C)，通入3L/min标准空气，待温度和气流量稳定后，称取实验样品100mg，置于瓷舟内平铺，然后迅速将瓷舟推送至炉管中央恒温加热区，快速封闭端口，燃料在炉管内恒温燃烧。使用Testo350测定燃烧烟气中SO_2、CO_2
实时排放浓度，同一工况下做3组平行实验，得出实时均值误差曲线。

2结果与讨论

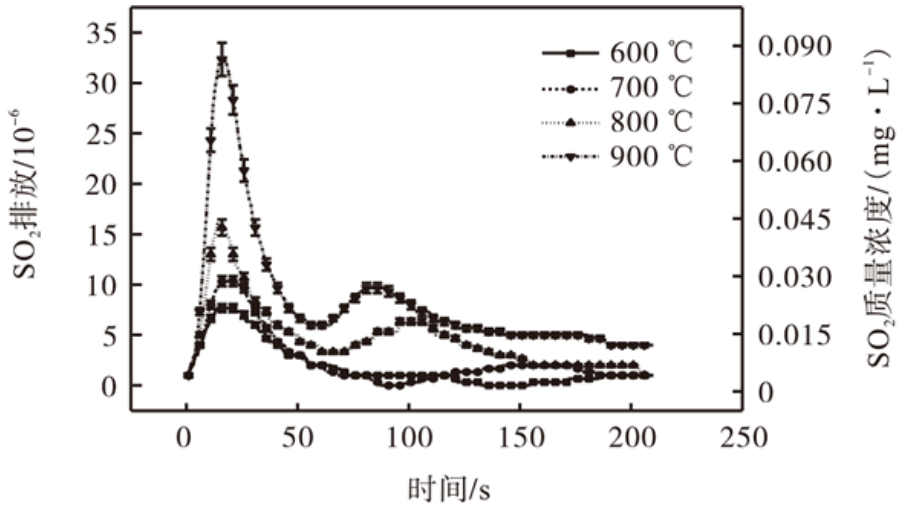
2.1温度的影响

2.1.1 SO_2排放特性

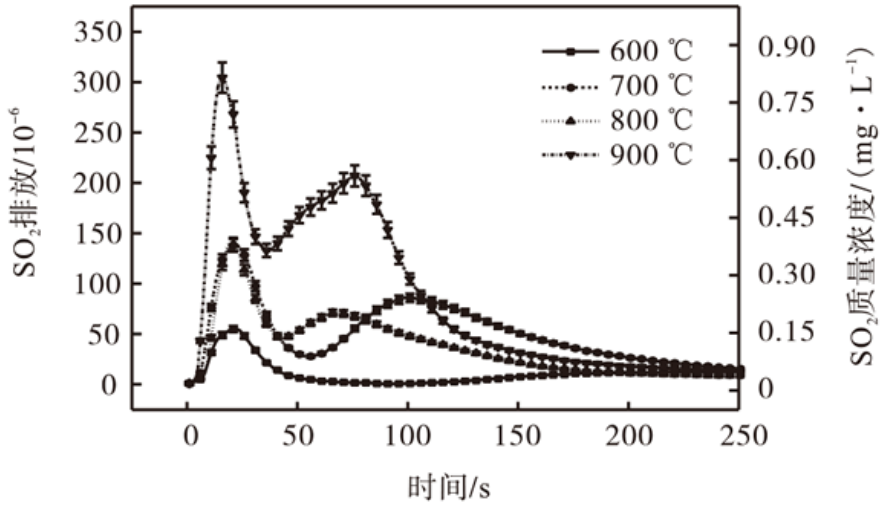
如图2所示，马尾藻与条浒苔SO_2
实时排放曲线为双峰，小球藻为

单峰。3种藻类在反应进行到25s时，均达到第1个SO_2排放峰。马尾藻燃烧时SO_2
实时排放量最低，最大峰值为0.088mg/L，条浒苔燃烧时SO_2
实时排放量相对较高，最大峰值为0.81mg/L；小球藻排放最高，900°C时达到0.96mg/L。

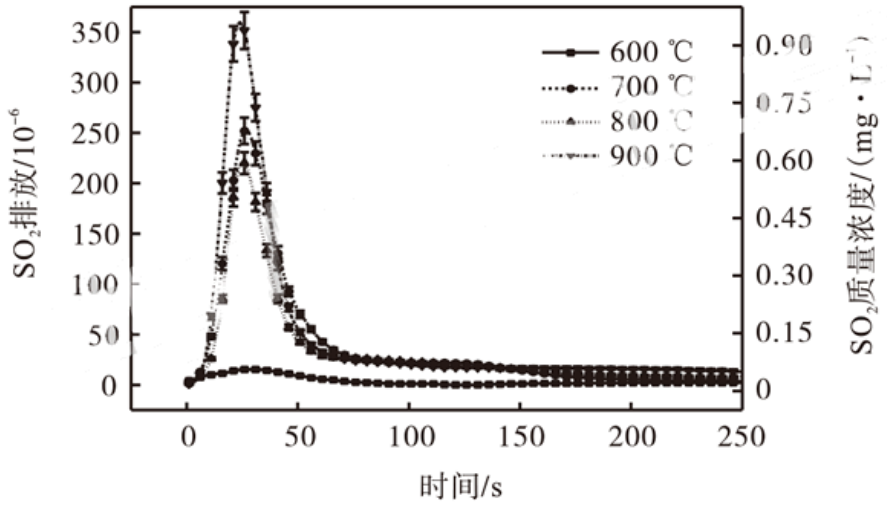
藻类生物质燃
烧过程中有机硫分解主要发生在
挥发分燃烧阶段，无机硫的分解发生在焦炭燃烧阶段[13]。所以3种藻类达到第1个SO_2
排放峰所需时间大致相同。由表1可知，马尾藻与条浒苔碱金属元素含量较高，可以推断两种藻类硫的赋存形式除了有机硫和单质硫外，无机硫含量较高。500°C以上时，生物质自身赋存的部分无机硫酸盐可发生分解，以有机硫或无机硫化物的形式吸附于焦炭结构中，在焦炭燃烧阶段，自身赋存以及分解转化的无机硫化物和附着于焦炭结构上的有机物发生氧化反应，部分以硫酸盐的形式固
存于焦炭结构中，部分以SO_2形式析出[14]
。而小球藻碱金属含量较低，
硫的赋存形式主要为有机硫和单质硫，焦炭燃烧阶段SO_2
排放量较少。因此，马尾藻与条浒苔燃烧SO_2
排放为双峰分布，小球藻为单峰。挥发分燃烧阶段有机硫分解排放所需温度较低，马尾藻S含量较低，且富含的碱金属元素进行的固硫反应又降低了SO_2的排放量，故马尾藻SO_2
实时排放量较低。条浒苔与小球藻S含量较高，尤其是小球藻碱金属含量较低，因此其SO_2实时排放量最高。



（a）马尾藻



（b）条浒苔



（c）小球藻

图 2　3种藻随温度变化 SO_2 实时排放曲线

随着温度的升高，马尾藻与条浒苔第2个SO_2
排放峰总体上提
前，说明温度越高，反应越易进
行，达到峰值所需时间越短。600°C时，3种藻类SO_2
实时排放量都比较低，在700～800
°C范围内，随着温度的升高，马尾藻与小球藻SO_2实时排放量均增加，条浒苔SO_2
实时排放量基本不变，900°C时3种藻类SO_2
实时排放量都有明显增加。这可能是由于600°C时藻类燃烧不充分，紧密结合的有机硫以及结构稳定的无机硫无法分解排放，同时部
分气相含硫化合物与生物质中的
碱金属元素结合，以硫酸盐的形式固存在焦炭结构中[15]，因而600°C时，3种藻类SO_2
实时排放量都较低。当温度在700～800°C区间
内增加时，由于马尾藻SO_2
实时排放浓度较低，小球藻碱金属元素含量较低，根据化学反应动力学，这两种藻类生物质燃烧过程中固硫反应速率都比较低，对SO_2
排放量的影响较小，
随着温度的增加，结构稳定的有机硫以及
无机硫逐步分解、排放，导致SO_2
实时排放量增加。条浒苔硫元素以及碱金属含量都比
较高，SO_2实时排放浓度较大，燃烧过程中二次固硫反应对SO_2
排
放的
影响较大
，而且温度越高固
硫反应越易进行，因此条浒苔在700
～800°C温度范围内燃烧时，随着温度增加SO_2
实时排放量变化不大。900°C时，自身赋存以及二次反应固存于焦炭中的硫酸盐易与燃料中的Si、Ti结合，形成硅酸盐和钛酸盐，从而导致SO_2析出[16]，导致SO_2排放量增加明显。

燃烧温度在600°C、700°C、800°C、900°C时，随温度的提高，马尾藻与小球藻S转化率提高，马尾藻转化率分别为：6.59%、8.78%、16.34%、37.44%，小球藻转化率为10.10%、44.46%、51.67%、60.64%。条浒苔在800°C燃烧条件下，由于固硫反应增强对SO_2的减排量明显高于温度增加所造成的SO_2
排放量的增加量，导致其800°C时S转化率降低，随温度的增加，条浒苔燃烧过程中S的转化率分别为15.98%、43.76%、32.52%、70.36%。

2.1.2CO_2排放特性

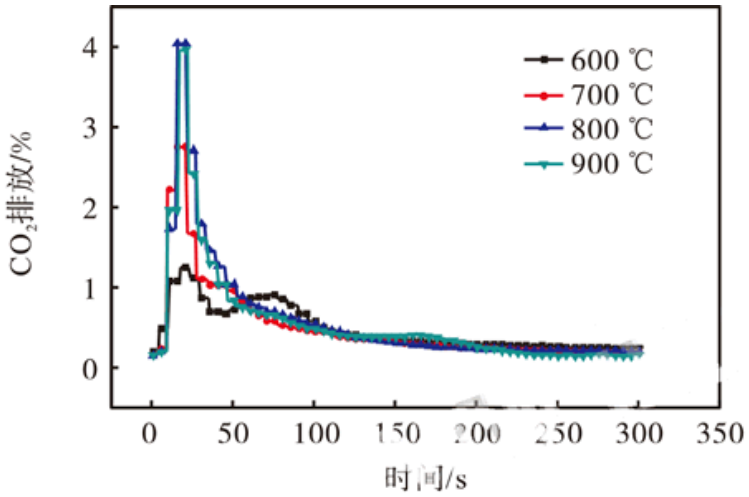
如图3所示，反应进行到25s时，3种藻类均达到第1个CO_2排放峰。马尾藻燃烧时CO_2
实时排放量最低，CO_2排放峰均小于4%，其次为条浒苔，最高CO_2
排放峰为4.8%，小球藻燃烧时CO_2

2
的形式排放所需温度较低，因此3种藻类在各温度下
达到第1个CO_2
排放峰时间相同。由表1可知，wCCh＞wCEn＞wC
Sa，燃料燃烧CO_2排放量与C含量相关，而且马尾藻与条浒苔赋存的碱金属对CO_2的固存作用会降低CO_2排放。

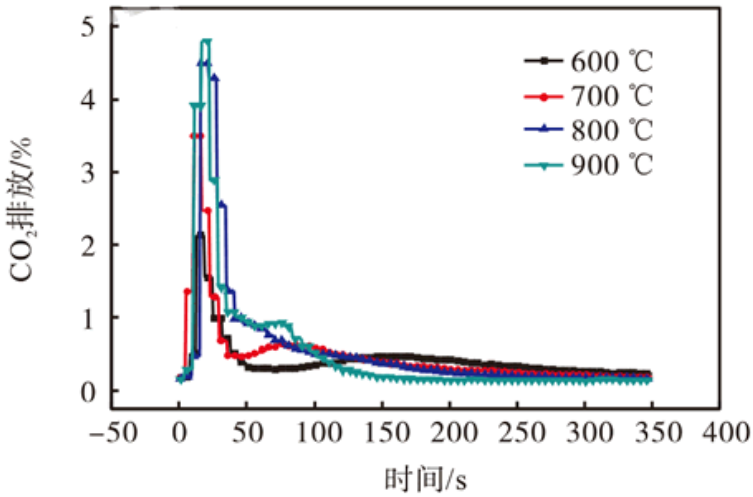
马尾藻在600°C和900°C时燃烧，CO_2
排
放的
双峰趋势
明显，条浒苔随着
温度升高双峰趋势增强，小球藻在60
0～800°C范围内，随着温度升高，第2个CO_2

排放峰增强，900°C时减弱。燃烧过程中，生
物质中的C主要以CO、CO_2、CxHy的形式排放[17]
。马尾藻碱金属元素含量较高，可以推断其生物质自身无机物赋存量较大，600°C时，燃烧不充分，耗氧量较低，在燃烧气氛中氧含量较高的情况下，C主要以CO_2形式排放[18]
，因此，600°C时，在焦炭燃烧阶段CO_2

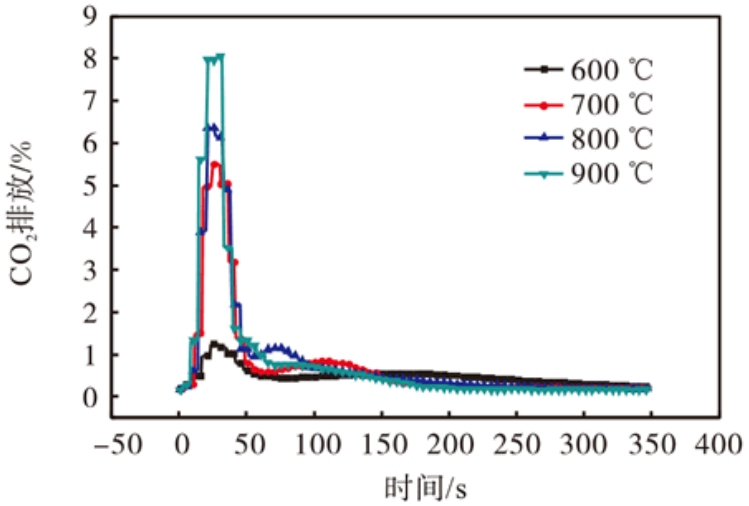
2
生成反应减弱，而且随着温度的升高，马尾藻富含的
Ca易与CO_2
结合，以碳酸钙形
式固存于焦炭结构中，因此，在700～
800°C燃烧条件下，焦炭燃烧阶段实时CO_2
排放量降低。900
°C时，马尾藻自身赋存以及二次反
应固存于焦炭结构中的碳酸盐会分解，导致CO_2实时排放量增加[19]
，因此，在600°C以及900°C时，马尾藻燃烧时CO_2
排放双峰趋势明显。条浒苔K、Mg含量较高，K_2CO_3
不分解，MgCO3在350°C即可分解，排放出CO_2[20]
，温度越高，焦炭燃烧阶段燃烧反应越充分，CO_2
实时排放量越大，因此，条浒苔随着温度升高，双峰趋势增强。小球藻在600～800°C范围内，随着温度升高，在焦炭燃烧阶段，紧密结合的有机物逐渐分解释放，CO_2
实
时排
放量增大
；900°C时，由于
小球藻碱金属含量较低，可分解释
放的碳酸盐较少，而且在此温度下焦炭易将CO_2
还原成CO，因此，在900°C时，焦炭燃烧阶段的CO_2实时排放量降低。



（a）马尾藻



（b）条浒苔



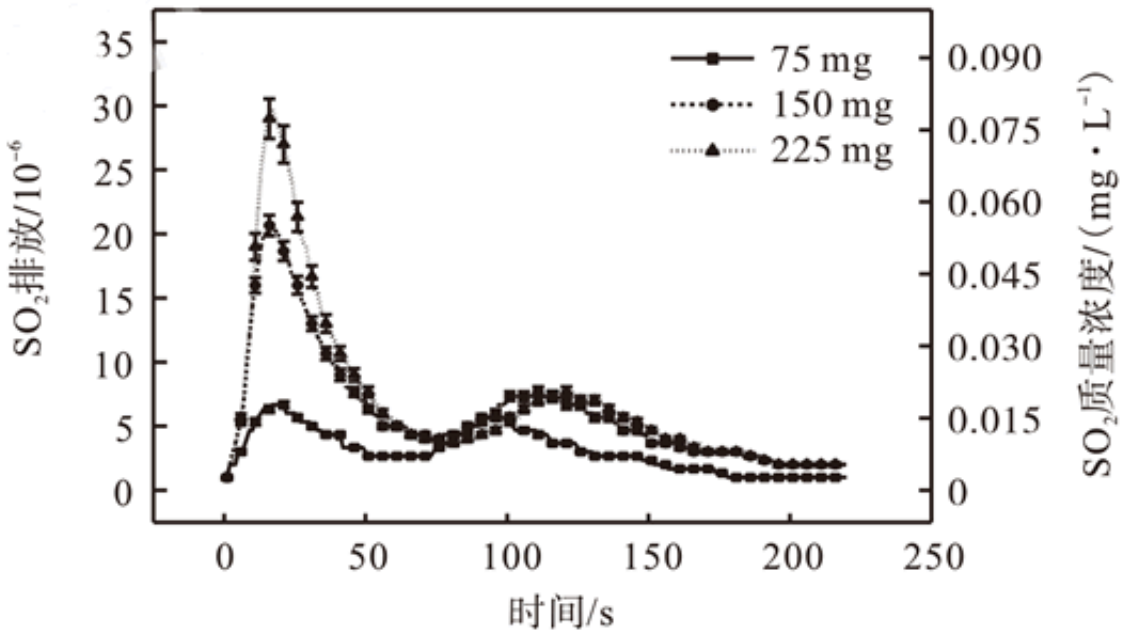
（c）小球藻

图 3　3 种藻类生物质燃烧随温度变化时的 CO_2 实时排放曲线

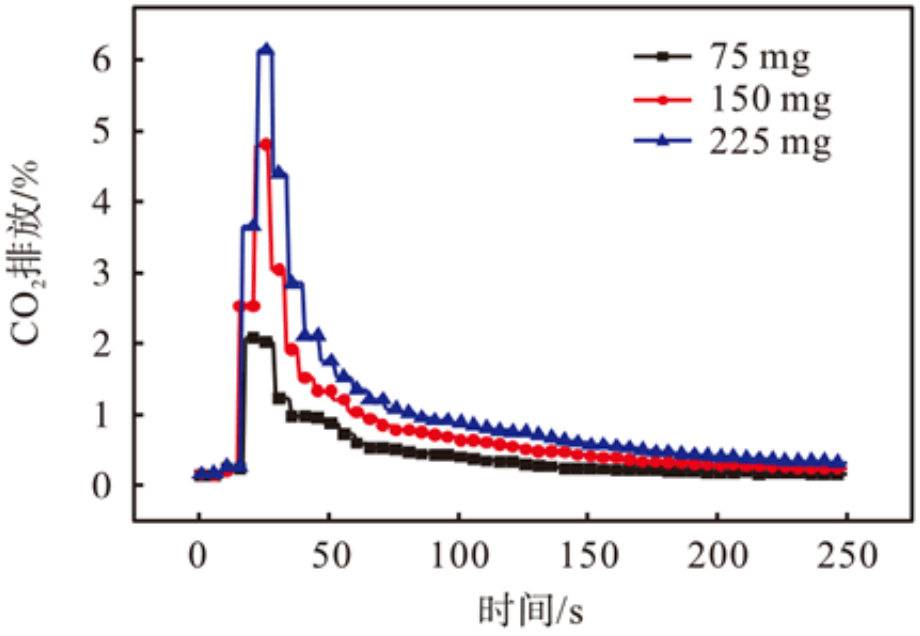
2.2生物质质量对SO_2与CO_2排放特性的影响

3种藻类生物质结构和成分上的不同导致其燃烧过程中各成分之间的相互作用机制存在很大差异。因此，本文进一步探究不同生物质的质量对藻类生物质燃烧时SO_2与CO_2排放特性的影响，温度设定为800℃。

如图4所示，随着生物质质量的增加，马尾藻燃烧时SO_2与CO_2排放量均增大，但是排放量增加幅度降低，而且在焦炭燃烧阶段SO_2排放量增加幅度降低更明显。原因是马尾藻K、Ca含量较高，随着生物质量的增加，SO_2与CO_2排放增加，促进其与生物质内富含的K、Ca结合以硫酸盐及碳酸盐的形式固存于焦炭结构中，使燃烧过程中由于生物质量的增加所增加排放的CO_2与SO_2被部分抵消，而且此类硫酸盐与碳酸盐结构稳定，在900℃以上才会发生分解[20]，因此随着生物质量的增加，SO_2与CO_2排放量增加幅度均降低。焦炭燃烧阶段多孔性焦炭结构增加了固硫反应面积，而挥发分的析出减少了固硫反应时间[21]，导致焦炭燃烧阶段SO_2排放量增加幅度明显降低。



（a）SO_2

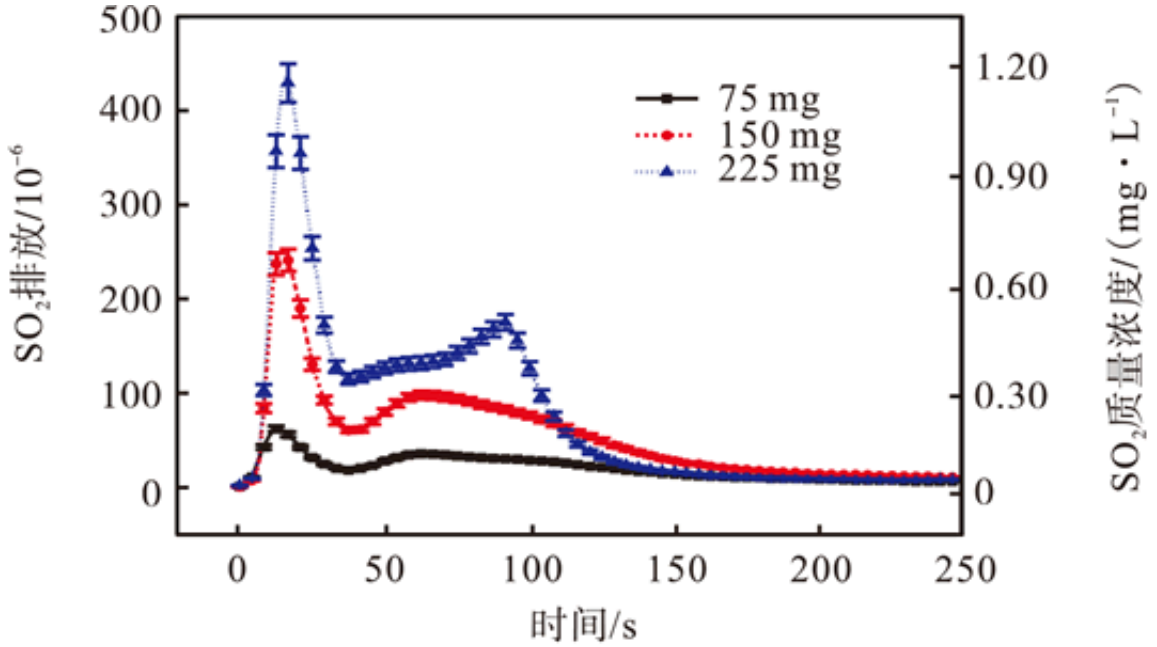


（b）CO_2

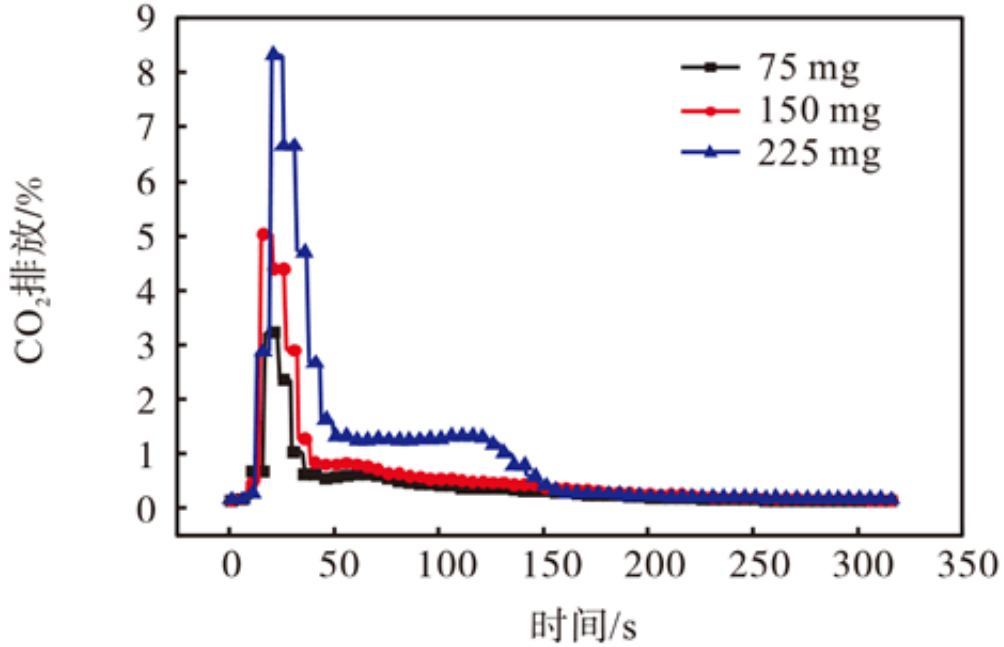
图 4　随生物质质量的变化马尾藻燃烧时 SO_2 与 CO_2 实时排放曲线

如图5所示，随着生物质量的增加，条浒苔燃烧时SO_2与CO_2排放量均增大，燃烧过程中SO_2与CO_2的排放量增加幅度变化不大。这是由于条浒苔内硫元素以及碱金属元素含量都比较高，生物质燃烧污染物的排放特性受燃烧温度、赋存形式、碱金属元素含量以及气固两相反应等因素的影响[22]，由于各元素之间复杂的相互作用，燃烧过程中各种抑制或增强反应大致抵消，导致条浒苔随着生物质质量的增加，

SO_2与CO_2以一定的排放率排放。



（a）SO_2

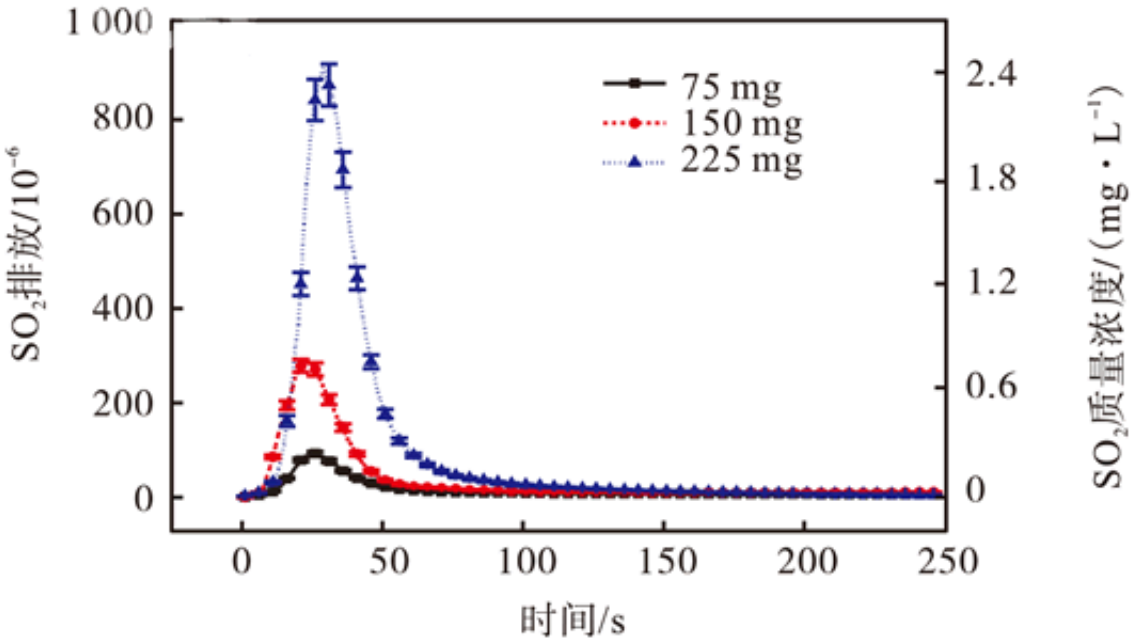


（b）CO_2

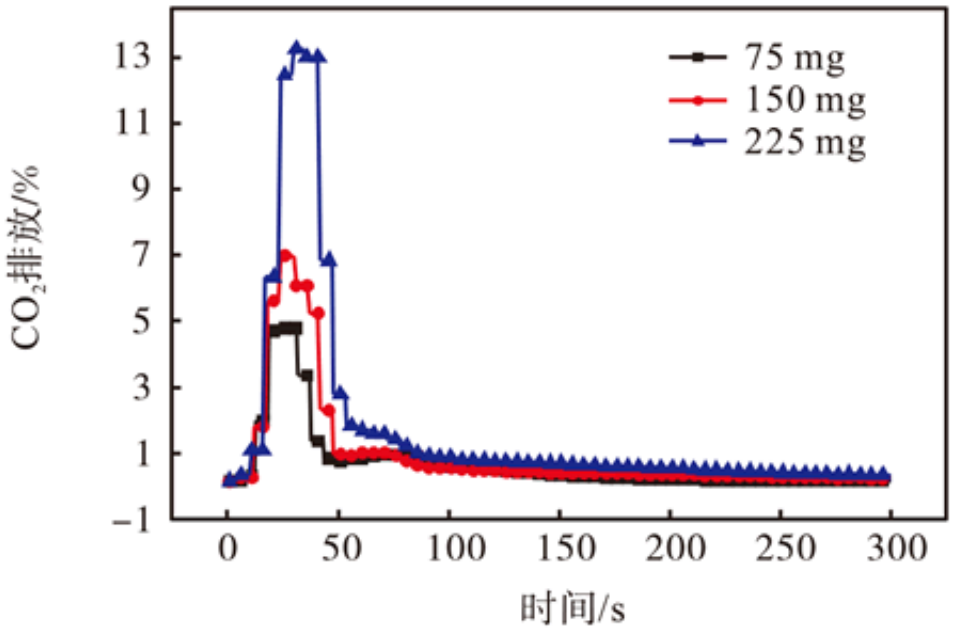
图 5　随生物质质量的变化条浒苔燃烧时 SO_2 与 CO_2 实时排放曲线

如图6所示，随着生物质质量的增加，小球藻燃烧时SO $_2$与CO_2
排放量均增大，且燃烧过程中SO_2与CO_2
排放量增加幅度也随之升高。
这可能是因为小球藻内碱金属含量较低，燃烧过程中SO_2

实时排放浓度较高，可以推测出硫的赋存形式以有机硫所占比重较大。在800°C燃烧条件下，有机硫能够迅速分解排放，随着生物质量的增加，剧烈的燃烧及排放导
致气氛中生成的SO_2与CO_2
不易扩散至焦炭表面与焦炭结构内的Ca结合转化成结构稳定的硫酸盐及碳酸盐，使C与S固存率降低，从而导致小球藻随着生物质量的增加，燃烧过程中SO_2与CO_2排放量增加幅度均升高。



（a）SO_2



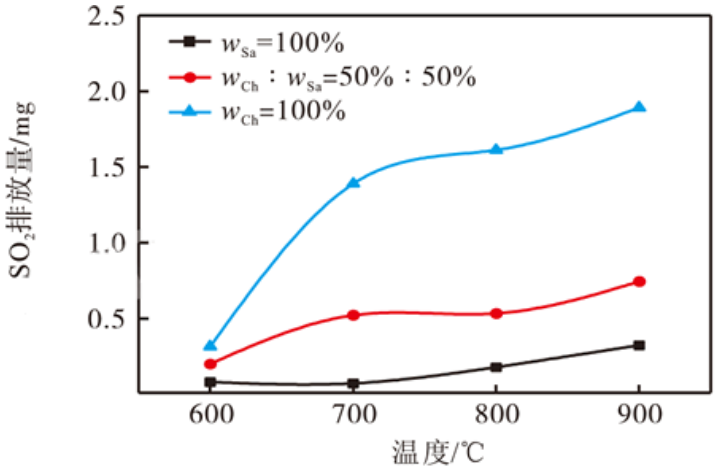
（b）CO_2

图 6　随生物质质量的变化小球藻燃烧时 SO_2 与 CO_2 实时排放曲线

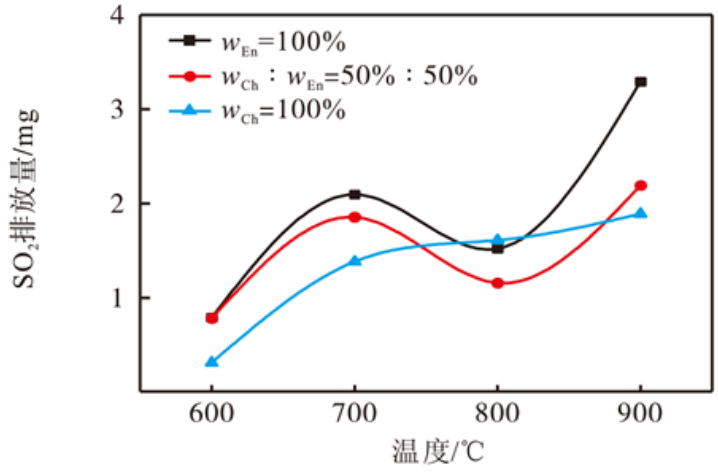
2.3混烧排放性能

如图7(a)所示，小球藻与马尾藻等比例混燃样品在800°C条件下燃烧时SO_2排放总量降低。原因是小球藻燃烧时SO_2

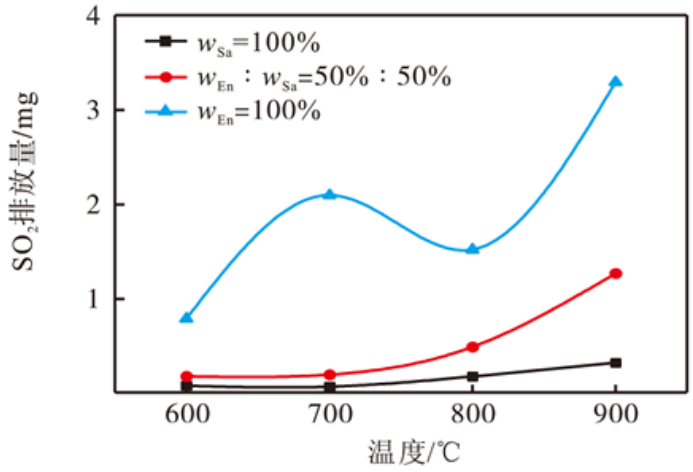
2
以及焦炭结构中含
量较高的碱金属元素促进了固硫反应
的进行，温度越高反应越易进行，而且SO_2
与马尾藻富含的K、Ca结合所形成的K_2SO_4及$CaSO_4$在800°C时能够稳定存在[23]
，因此，混燃样品在800°C燃烧时SO_2
排放总量降低。同一温度下，随着小球藻配比的增加，SO_2
排放总量增大。说明了藻类生物质燃烧时SO_2排放总量与硫含量相关，碱金属元素含量也有一定影响。



（a）小球藻与马尾藻不同配比



（b）小球藻与条浒苔不同配比



（c）条浒苔与马尾藻不同配比

图 7　不同燃料混燃时 SO_2 排放总量随温度及配比的变化曲线

如图7(b)所示，小球藻与条浒苔等比例混燃样品以及单一条浒苔在800℃条件下燃烧时，SO_2排放总量均降低，主要是因为小球藻与条浒苔S含量都比较高，而且条浒苔碱金属含量较高，燃烧过程中生成的高体积分数SO_2使固硫反应剧烈发生，导致其在800℃燃烧时SO_2排放总量降低。与小球藻单独燃烧相比，在800℃时，由于小球藻与条浒苔等比例混合样品燃烧碱金属元素所固存的SO_2量高于其自身硫含量的增加所造成的SO_2排放增加量，因此，小球藻与条浒苔等比例混燃样品燃烧时SO_2排放总量低于小球藻单独燃烧时的SO_2排放总量。

如图7(c)所示，随着温度的增加，条浒苔与马尾藻等比例混合样品燃烧时，SO_2排放总量递增。原因可能是随着温度的增加，燃料燃烧充分，导致SO_2排放量增加幅度高于固硫反应增强造成的SO_2减排幅度。

3结论

(1)随着温度的增加，3种藻类生物质燃烧时SO_2与CO_2实时排放体积分数呈递增趋势，但条浒苔在800℃时SO_2排放总量降低。

(2)生物质量的改变对藻类生物质燃烧过程中SO_2与CO_2排放特性影响与生物质硫的赋存形态以及碱金属含量有关。当生物质质量在75mg、150mg、225mg时，马尾藻SO_2排放分别为0.18mg、0.30mg、0.31mg，CO_2排放分别为2.47%、4.81%、6.42%；条浒苔SO_2排放分别为1.14mg、2.61mg、3.95mg，CO_2排放分别为3.16%、5.05%、8.32%；小球藻SO_2排放分别为0.79mg、1.93mg、3.92mg，CO_2排放分别为4.71%、6.75%、13.26%。碱金属含量较高的马尾藻与含量较低的小球藻呈现明显差异。

(3)混燃时，SO_2排放总量与藻类生物质特性和燃烧条件呈现相互影响的复杂关系。SO_2实时排放体积分数高的藻种与碱金属含量较高的藻种等比例混燃时，在800℃燃烧条件下，SO_2排放总量降低。

(4)由于藻类燃烧过程中硫、碳等污染物排放的影响因素较多，其他因素(包括颗粒粒径、气氛组成等)对藻类生物质燃烧污染物排放特性的影响尚需要进一步研究。

参考文献：

[1]马广鹏，张 颖.中国生物质能源发展现状及问题讨论[J].农业科技管理，2013，32(1)：20-23.

[2]魏 伟，张绪坤，祝树森，等.生物质能开发利用的概况及展望[J].农机化研究，2013(3)：7-11.

[3]BP Group.BP Statistical Review of World Energy[EB/OL].http://www.bp.com/statisticalreview，2014-06-22.

[4]彭徐剑，胡海清，李敖斌，等.东北三大硬阔燃烧过程烟气排放特征[J].森林工程，2012，28(3)：6-11.

[5]Brassard Patrick，Palacios Joahnn H，Godbout Stéphane，et al.Comparison of the gaseous and particulate matter emissions from the combustion of agricultural and forest biomasses[J].Bioresource Technology，2014，155：300-306.

[6]王文刚，付晓慧，王学珍.生活垃圾焚烧烟气污染物控制工艺选择[J].中国人口·资源与环境，2014，24(3)：87-91.

[7]Williams A，Jones J M，Ma L，et al.Pollutants from the combustion of solid biomass fuels[J].Progress in Energy and Combustion Science，2012，38：113-137.

[8]王 宁，王 爽，于立军，等.海藻的燃烧特性分析[J].锅炉技术，2008，39(2)：75-80.

[9]刘树炜，吴创之，赵增立.海藻热解动力学特性研究[J].能源工程，2008(1)：11-15.

[10]赵 辉，闫华晓，张萌萌，等.海洋生物质的热解特性与动力学研究[J].生物技术通报，2010(4)：135-140.

[11]王 爽，姜秀民，王 宁，等.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.

[12]王 爽，姜秀民，王 谦，等.海藻生物质颗粒流化床燃烧试验研究[J].化工学报，2013，64(5)：1592-1600.

[13]Dayton D C，Jenkins B M，Turn S Q，et al.Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion[J].Energy Fuels，1999，13(4)：860-870.

[14]柏继松.生物质燃烧过程氮和硫的迁移、转化特性研究[D].杭州：浙江大学能源工程学院，2012.

[15]Knudsen J N，Jensen P A，Lin W G，et al.Secondary capture of chlorine and sulfur during thermal conversion of biomass[J].Energy and Fuels，2005，19(2)：606-617.

[16]van Lith S C，Violeta Alonso-Ram í rex，Peter A，et al.Release to the gas phase of inorganic elements during wood combustion(Ⅰ)：Development and evaluation of quantification methods[J].Energy and Fuels，2006，20(3)：964-978.

[17]Zheng Huaibing，Peng Xujian，Zhang Minxia.Charac-teristics of carbon-containing gases release during com-bustion of main arbor in Heilongjiang province of China[J].Procedia Engineering，2013(52)：645-651.

[18]Zeng Taofang.The ratio CO/CO 2 of oxidation on a burn-ing carbon surface[J].Combustion and Flame，1996，107(3)：197-210.

[19]张衡中.碳酸盐分解温度的变化规律[J].有色金属，1994，46(3)：58-60.

[20]刘光启，马连湘，项曙光.化学化工物性数据手册[M].北京：化学工业出版社，2013.

[21]刘兆平.碱性物质对生物质混煤燃烧及污染物排放特性影响规律研究[D].山东：山东大学能源与动力工程学院，2009.

[22]聂 虎，于春江，韦 威，等.生物质燃烧硫迁徙规律试验[J].太阳能学报，2011，32(11)：1671-1676.

[23]Knudsen J N，Jensen P A，Dam-Johansen K.Trans-formation and release to the gas phase of Cl，K，and S during combustion of annual biomass[J].Energy & Fu-els，2004，18(5)：1385-1399.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/125576.html