

桉树皮制备生物质颗粒燃料的成型工艺及燃烧特性

黄广君

(南宁学院, 广西南宁530200)

摘要: 以桉树皮 (eucalyptus bark, 简称EB) 作为原料制备生物质颗粒燃料, 分析环模孔长径比对颗粒燃料成型效率和产品质量的影响, 结果表明, 在环模孔长径比为4.0 1时, 桉树皮颗粒燃料 (eucalyptus bark pellet fuel, 简称EBPF) 的成型率高达95%。通过热重分析法 (TG) 研究了EB和EBPF的燃烧特性, 结果表明两者的燃烧主要发生在200 ~ 400 挥发分的析出和燃烧阶段, 燃烧失重率超过70%。相对EB来说, EBPF的燃烧过程更加集中, 其最大燃烧速率和综合燃烧指数分别为 - 38.41%/min和 0.517×10^5 , 均为EB的2倍左右。通过扫描电子显微镜和X - 射线能谱联用技术研究了EBPF在400、600、800 燃烧后灰渣的微观形貌和元素组成, 结果表明在超过600 燃烧后, 灰渣呈现为规则的片状结晶颗粒, 其主要成分为C、O、Al、Si和Ca, 以及少量的Na、Mg、S、K和Zr。

桉树是世界三大著名树种之一, 我国桉树人工林面积已达440万hm²

, 约占世界桉树的22%, 主要种植在广西、广东、

云南等南方地区^[1]。桉树木材在加工过程中会产生大量的桉树皮 (eucalyptus bark, 简称EB), 由于其含水率高、堆积密度低, 不便储藏和运输, 因此传统的处理方式多以就地抛弃、填埋而沦为废弃物, 或就地露天焚烧, 则会产生大量含有机气融胶的浓烟, 在短时间内加剧空气污染, 形成雾霾, 成为环境负担^[2-3]。

近年来

, 随着能源短缺和

二氧化碳排放问题的加剧, 生物质作

为可再生和洁净能源得到越来越广泛的关注^[4-5]

。将EB

经过干燥

、粉碎、调配等预

处理后可通过高压挤缩制备颗粒燃料[6

], 成型后的颗粒燃料密度大于1000kg/m³

, 燃烧值达12.6 ~ 21.0MJ/kg, 运输、储存方便, 且清洁无污染, 可替代煤炭等化石燃料应用于炊事、供暖等民用领域和锅炉燃烧、发电等工业领域。

对生物质颗粒燃料的成型工艺、燃烧特性研究对于成型设备 (包括环模、干燥和粉碎设备等) 和能量转化装置 (包括锅炉、气化炉等) 的设计制造、生产效率与成本控制、灰分资源化利用以及污染控制都具有重要的意义。迄今为止, 已有很多学者对各种生物质剩余物的种类、颗粒度、含水率以及环模孔长径比等工艺条件进行了优化, 同时对其颗粒燃料产品的燃烧特性、燃烧动力学以及燃烧过程中的积灰结渣情况、残灰的烧结熔融特性以及灰分中碱金属的迁移规律进行了详尽的研究^[7]

。然而, 对于生物质颗粒燃料的成型工艺及燃烧特性的研究主要以秸秆、甘蔗渣、木屑为主, 而鲜有直接以EB为研究对象的; 此外, 关于生物质颗粒燃料燃烧后灰渣的微观形态特征及其颗粒表面、内部结构、元素组成等方面的研究也鲜有报道。以此为切入点, 以EB为原料制备桉树皮颗粒燃料 (eucalyptus bark pellet fuel, 简称EBPF), 系统研究了环模孔长径比与成型效率的对应关系, 并采用热重分析仪考察了EB和EBPF的燃烧行为, 同时利用扫描电子显微镜 (SEM) 和X射线能谱仪 (EDS) 联用技术, 对EBPF在不同温度燃烧后灰渣的微观形态特征、元素组成及质量分数进行研究。这对EB的资源化利用具有重要意义, 也可以为生物质锅炉的除灰降尘和污染控制提供有价值的参考。

1材料与方法

1.1试验材料

桉树皮为桉树纸浆造纸的剩余物, 由广西金桂浆纸业有限公司提供。桉树皮的C、H、N、S、O含量通过Vario EL cube元素分析仪测定, 纤维素、半纤维素以及木质素的含量根据文献[8]的方法测定, 结果见表1。

表1 桉树皮的元素分析和生物质三组分析结果

元素分析(%)					组分分析(%)		
C	H	O	N	S	纤维素	半纤维素	木质素
48.22	5.97	34.21	0.54	0.24	46.67	22.78	28.36

1.2试验设备

颗粒燃料通过XGJ - 560压辊式环模生物质颗粒燃料成型机（章丘市宇龙机械有限公司）压制成型。其中成型机主电机功率为90kW，转速控制在300r/min，其结构如图1所示。

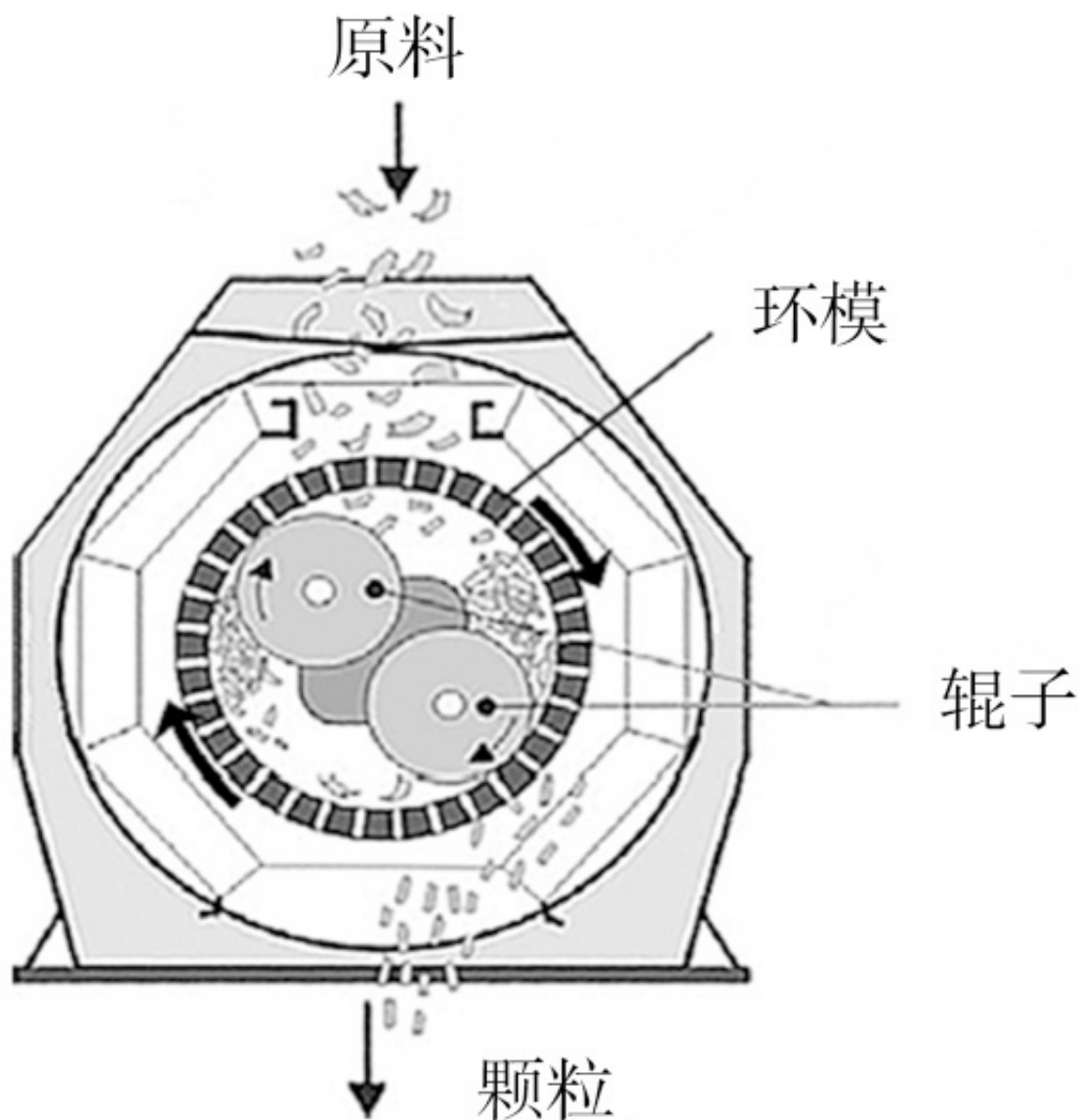


图1 压辊式环模颗粒成型机的结构示意

1.3试验方法

1.3.1生物质颗粒燃料的压制成型首先将收来的EB进行粉碎、干燥预处理，控制其颗粒大小为3mm孔径，含水率为

(16.0 ± 0.5)%, 随后将EB由传送带送入成型机, 分别在3.0 1、3.5 1、4.0 1、4.5 1和5.0 1这5种环模孔长径比条件下压制成长度为6~8cm的圆柱体, 成型的颗粒燃料标记为EBPF。

1.3.2 燃烧灰渣的制备取30~40g的EBPF, 在杭州卓驰仪器有限公司的XL-7A型马弗炉和空气氛围中, 以10 /min的升温速度将炉温分别升至400、600、800 , 保持30min后自然冷却至室温即得不同温度燃烧后的灰渣。

1.3.3 生物质颗粒燃料的质量测试将新鲜制备的EBPF样品在温度25 、相对湿度75%的环境中平铺放置2~3h, 使样品完全冷却并达到干湿平衡后, 按《生物质固体成型燃料试验方法》(NY/T1881—2010)测量颗粒燃料样品的成型率、颗粒密度、耐久度、挥发分(V_{ad})、灰分(A_{ad})以及空气干燥基低位热值($Q_{net, ad}$)。

1.3.4

TGA测试

EB和EBPF的燃烧

试验通过美国TA公司的Q50热重分

析仪测定, 称取8~10mg样品, 在50mL/min的 O_2

氛围中, 以10 /min的升温速度在室温~800 进行。通过仪器自带的Universal

Analysis2000软件对采集到数据进行分析处理, 可同时得到TG(热重)和DTG(微分热重)2条曲线。

1.3.5 SEM和EDS测试试样的表面形貌通过Hitachi S-3400N SEM观测, 测试前需对样品进行喷金处理, 喷金电流为15 mA, 时间为60s; 灰渣的元素组成及其质量分数通过IX RF

Sytems的EDS测试, 每个试样取3个测试点, 各元素质量分数通过仪器自带的Iridium

Ultra软件计算, 通过取平均值进行分析归纳。

2 结果与分析

2.1 环模孔长径比分析

生物质原料压缩制备颗粒燃料的成型过程中, 成型设备的环模孔长径比是影响生物质颗粒燃料成型率、生产能耗和产品质量的最关键因素。因此, 研究环模孔长径比与成型效率的对应关系, 对提高颗粒燃料的适用性和市场竞争力十分重要。从表2可以看出, 当环模孔长径比为3.0 1时, EB不能有效地被压制成型, 颗粒燃料的成型率仅有62.58%, 颗粒密度和机械耐久度也不理想, 分别为 1.105g/cm^3 和84.25%, 说明此成型条件下制备的颗粒燃料内部的空隙相对较多, 颗粒燃料容易断裂; 随着环模孔长径比的进一步增加, 成型率也在不断提高, 但同时可明显看出, 当环模孔长径比超过4.0 1后, 成型率增加速度趋缓。在高的环模孔长径比下, 成型能耗高, 环模设备容易出现磨损, 降低设备的使用寿命。综合EB成型的难易程度和生产成本等因素, 可认为环模孔长径比为4.0 1时, 是最佳的成型条件, 此时颗粒燃料的成型率 $\geq 95\%$, 产品密度、机械耐久度、灰分和燃烧热值等指标均达到了生物质颗粒燃料行业标准要求。

原料组分中的木质素含量是影响其成型压力的关键因素, 木质素是一种热塑性高分子, 在压缩成型过程中, 木质素会发生玻璃化转变, 形成具有一定流变性的黏弹体, 迅速填充到纤维素纤维的空隙中, 加强分子间的相互作用力, 使它与相邻的纤维素纤维间紧密黏结, 成为致密的成型颗粒燃料。EB中木质素含量高达28.36%, 相对常见的秸秆类生物质高出了5个百分点左右, 从而具有更优异的压缩成型性能; 此外, EB的空气干燥基低位热值高达 17.2MJ/kg , 约为标准煤的4/7, 同时灰分、硫和氮含量均较低, 表明EB是一种具有优越燃烧特性的清洁生物质能源, 适合于制备各种生物质锅炉直接使用的高品位颗粒燃料。

表2 环模孔长径比对颗粒成型效率和产品质量的影响

环模孔长径比	成型率 (%)	密度 (g/cm ³)	机械耐久度 (%)	V _{ad} (%)	A _{ad} (%)	Q _{net. ad} (MJ/kg)
3.0 : 1	62.58	1.105	84.25	67.38	2.42	17.33
3.5 : 1	84.34	1.112	90.38	68.67	2.85	17.26
4.0 : 1	95.82	1.123	98.34	69.72	3.02	17.61
4.5 : 1	97.37	1.132	97.35	67.69	2.84	17.58
5.0 : 1	97.66	1.136	98.92	68.58	2.61	17.30

2.2表面形貌分析

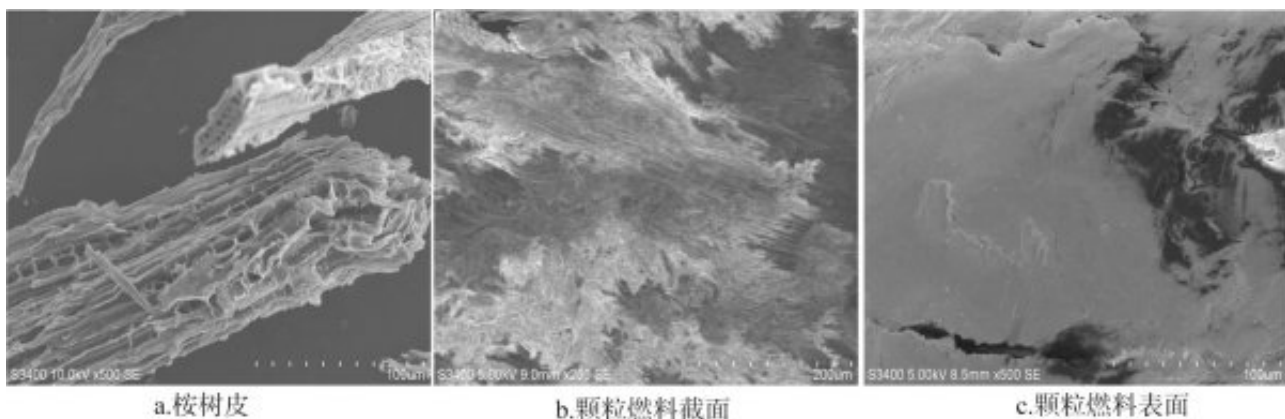


图2 桉树皮、桉树皮颗粒燃料的 SEM 图像

从图2可以看出，EB呈细长条形的纤维状，纤维脉络结构清晰可见，其表面和内部均具有发达的空隙结构，夹层存在着平行的薄片状结构和纵横交错的孔筛。从EBPF的截面图可看到，EB纤维原发达的孔隙结构也发生了消失，细长的纤维状发生变形、扭曲、交叉揉和后完全嵌合在一起，说明木质素等黏结剂已经充分填充到纤维分子间，将纤维紧密黏结在一起形成致密的颗粒燃料。EBPF的外表面较为平滑，完全看不到纤维素的细长纤维骨架，说明表面层几乎都由熔融的黏结剂组成。生物质原料在环模中挤压成型时，会瞬间产生高温，由于木质纤维的传热效应相对较慢，颗粒燃料的表面层的温度要高于中心层，导致部分诸如木质素和半纤维素等具有热塑性的黏结剂产生熔融形变，快速扩散到颗粒燃料的外表面，冷却后即形成光滑的表面层。此外，还可以清晰地看出，EBPF表面存在较多裂痕，裂痕产生是由于压缩过程为间断性的，EB散粒体是一层一层被挤压成型，这符合环模成型机理^[9]。

2.3燃烧性能分析

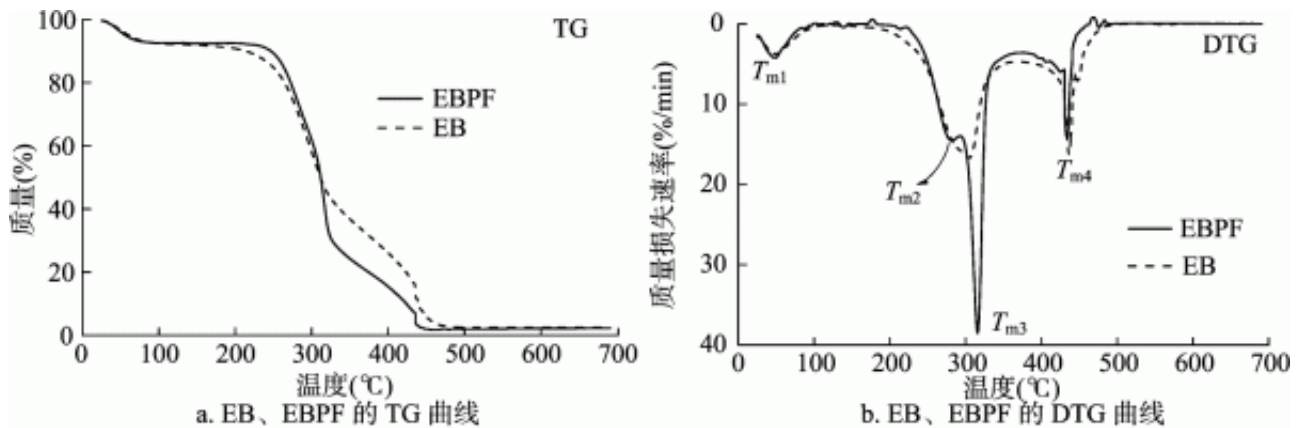


图3 桉树皮、桉树皮颗粒燃料的TG和DTG曲线

图3为EB和EBPF在氧气氛围下燃烧的TG和DTG曲线。从图3可以看到，两者TG和DTG曲线具有相一致的走势，一般认为生物质的燃烧过程可分为4个阶段：第一阶段为从室温到200 的干燥阶段，在此区间，TG曲线变化平缓，样品的失重主要为自由水和结合水的蒸发。第二阶段为200~400 的挥发分的析出和燃烧阶段，此阶段燃烧导致的失重最为明显，其失重超过整体失重的70%以上。一般而言，生物质中半纤维素由于其五元环结构所需要的活化能比破坏纤维素和木质素六元环结构的低，燃烧过程中，半纤维素首先发生脱挥燃烧，纤维素和木质素的脱挥燃烧略迟。结合DTG曲线分析，在275~285 (T_{m2})出现的侧肩峰可以判断其主要为半纤维素的燃烧过程，而305~315 (T_{m3})的主峰则为纤维素的燃烧过程，因为由于半纤维素与纤维素的燃烧温度相重叠，且半纤维素的燃烧热较小，导致其燃烧峰被淹没，演变为1个侧肩。木质素的燃烧发生在很宽泛的范围之内，跨越了整个主峰范围，因此其燃烧失重峰表现得不明显。第三阶段为400~500 的固定碳燃烧阶段，此过程由于焦炭成分较为单一，燃烧的温度区间相对集中，在对应于DTG曲线中436 (T_{m4})的处可看到1个瘦长的尖峰。第四阶段为燃尽阶段，TG曲线基本趋于平缓，随着温度逐渐升高至800 ，质量基本保持不变。

为了全面比较EB和EBPF的燃烧情况，通过着火温度 (T_i)、燃尽温度 (T_e)、燃烧峰值温度 (T_m)、最大燃烧速率 ($(dm/dt)_{max}$)、平均燃烧速率 ($(dm/dt)_{mean}$)以及综合燃烧特性指数 (SN) 对燃烧过程进行描述，详细参数见表2，其中：

$$S_N = \frac{(dm/dt)_{max} (dm/dt)_{mean}}{T_i^2 T_e}。$$

式中： T_i 可通过 TG - DTG 联合定义法确定^[14]； T_e 为 DTG 曲线上失重速率基本恒定为 0 时的温度。

从表3可以看出，EB和EBPF在第一阶段和第三阶段的最大失重速率以及对应的温度相差不大，说明EB和EBPF在水的吸附方式、水分含量以及固定碳燃烧阶段没有太大差别。由于EB的分散度较大且有着发达的空隙结构，与氧气接触更充分，相对EBPF，EB的 T_i 、 T_{m2} 和 T_{m3} 均有所提前，表明其脱挥、着火过程性能较好。EB和EBPF的最大燃烧速率分别为 - 16.74%/min和 - 38.41%/min，均发生在纤维素的燃烧阶段 (T_{m3})；另外，EBPF的综合燃烧特性指数约为EB的2倍左右，说明压缩成型制备颗粒燃料可使燃烧更加集中、充分，提高燃烧效率。

表3 桉树皮、桉树皮颗粒燃料的燃烧特性参数

材料	T_{n1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{n2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{n3} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{n4} ($^{\circ}\text{C}$)	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	$(dm/dt)_{\max}$ (%/min)	$(dm/dt)_{\text{mean}}$ (%/min)	S_N ($\times 10^5$)
EB	46.4	277.2	304.1	437.4	231.3	479.6	-16.74	-3.59	0.234
EBPF	47.6	286.8	315.2	434.4	246.5	473.6	-38.41	-3.88	0.517

注： T_i 表示着火温度； T_c 表示燃尽温度； T_{n1} 至 T_{n4} 分别表示DTG的峰1至峰4温度； $(dm/dt)_{\max}$ 、 $(dm/dt)_{\text{mean}}$ 分别表示最大燃烧速率和平均燃烧速率； S_N 表示综合燃烧特性指数。

2.4 EBPF灰渣的微观形貌与元素组成分析

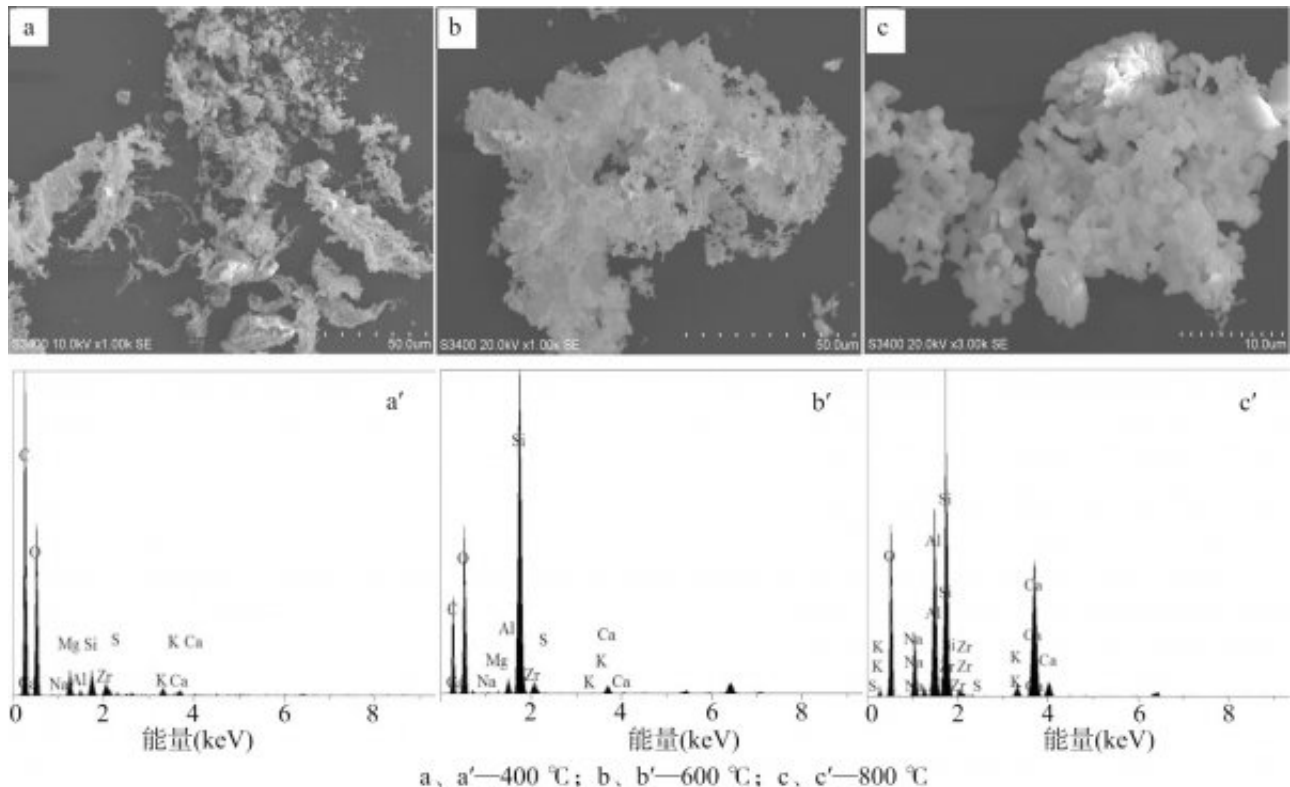


图4 不同燃烧温度下的EBPF灰渣的SEM/EDX图像

图4为不同温度下灼烧后的EBPF灰渣的微观形貌。经过400 °C燃烧后，随着EBPF组分中挥发分的燃烧并发生碳化，从图4 - a可观察到圆柱形的颗粒燃料的基本骨架结构已经发生坍塌，崩裂为大小不均的团状颗粒，但由于此时尚未达到焦炭的着火点，在崩裂后的团状颗粒中包裹着零星的坚硬、光滑的焦炭颗粒。随着燃烧温度的进一步升高，并超过燃尽温度600 °C，此时焦炭已燃烧完毕，残留物主要是一些无机物，可逐渐发生晶型转变，形成自由焓最低的稳定晶型结构，在电镜图中可观察到原来不规则的团状颗粒表面结构逐渐趋向于有序化，呈现出规则片状结晶碎片，这些片状结晶主要是由灰渣中的硅铝钙元素以玻璃体形式存在而生成的结构。

为进一步分析EBPF在不同温度下燃烧后的灰渣，通过X射线能谱(EDS)考察了灰渣的元素组成以及质量分数，每个燃烧温度后的灰渣取3个测试点，各元素质量分数通过仪器自带的IridiumUltra软件计算取平均值进行分析汇总，结果见表4。从表4可以看出，灰渣的主要组成元素是以不同化合物形式存在的C、O、Al、Si和Ca，此外还检测出有较少的Na、Mg、S、K和Zr。随着燃烧温度的变化，灰渣各种元素的质量分数也在发生变化，其中表现最明显的是C和Si元素。经400 °C燃烧后得到灰渣，其中C元素仍然是灰渣最主要的成分，说明此时灰渣中含有部分未燃尽的焦炭颗粒，这与SEM图观测到的现象相吻合。随着燃烧温度的升高，灰渣中未燃尽的焦炭颗粒继续燃烧，使得C元素含量继续减少，于800 °C燃烧后，C元素的含量仅剩下4%左右，在其灰渣的EDS谱图(图4 - c)已基本观察不到C的吸收峰；而同时Si元素的含量逐渐上

升，这是因为Si属于惰性元素，EB

PF中的Si经燃烧后几乎全部留在灰渣中，而且SiO₂

熔点高，不易挥发，而其他碱金属元素挥发性较强，容易随着温度的升高而挥发，故含量的变化没有Si元素明显。另外，在高温燃烧后，相对于Na、Ca和Al元素，K元素的含量相对变小了，这是由于KCl在800 °C会明显挥发，仅残留少量的K元素与灰中的SiO₂、Al₂O₃反应形成不易挥发的长石系化合物^[11]。

表4 不同燃烧温度下的EBPF灰渣的元素组成及质量分数

燃烧温度 (℃)	主要元素质量分数(%)									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Zr
400	52.753	34.766	0.405	0.214	1.600	9.401	0.251	0.256	0.347	0.207
600	10.387	46.918	3.230	0.157	3.494	25.699	0.058	1.055	5.828	3.175
800	4.023	32.942	6.116	0.859	14.243	20.708	0.227	1.318	17.283	2.28

3结论

在EB的含水率为 $(16.0 \pm 0.5)\%$ 、颗粒度为3mm、环模孔长径比为4.0 1时，EBPF颗粒燃料的成型率高达95%。相对EB而言，E

BPF的燃烧过程更加集中，

其最大燃烧速率和综合燃烧指数分别为 $-38.41\%/min$

和 0.517×10^5 ，均为EB的2倍左右。当EBPF在超过600 燃烧后，其灰渣呈现为规则片状结晶碎片。

参考文献:

- [1] 张志达. 正确认识桉树及其产业, 充分发挥桉树产业联盟的重要作用 [J]. 桉树科技, 2013, 30(4): 1-4.
- [2] Gao P, Zhou Y Y, Meng F, et al. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization [J]. Energy, 2016, 97: 238-245.
- [3] 陈明江, 姜本超, 陈永生, 等. 生物质成型燃料是解决秸秆禁烧难题的一剂良方 [J]. 中国农机化学报, 2014, 35(6): 222-225.
- [4] 杨 茜, 鞠美庭, 李维尊. 秸秆厌氧消化产甲烷的研究进展 [J]. 农业工程学报, 2016, 32(14): 232-242.
- [5] 张 琦, 马隆龙, 张兴华. 生物质转化为高品位烃类燃料研究进展 [J]. 农业机械学报, 2015, 46(1): 170-179.
- [6] 黎演明, 黄志民, 韦光贤, 等. 桉树皮和桑枝制备颗粒燃料成型工艺研究 [J]. 广西科学, 2015, 22(6): 658-663.
- [7] 张 霞, 蔡宗寿, 张得政, 等. 水葫芦颗粒燃料成型工艺优化 [J]. 农业工程学报, 2016, 32(5): 239-244.
- [8] 田维亮, 葛振红, 李继兴. 棉子壳中半纤维素、纤维素和木质素含量的测定 [J]. 中国棉花, 2013, 40(7): 24-25, 27.
- [9] Xia X F, Sun Y, Wu K, et al. Optimization of a straw ring - die briquetting process combined analytic hierarchy process and grey correlation analysis method [J]. Fuel Processing Technology, 2016, 152: 303-309.
- [10] 卢洪波, 戴惠玉, 马玉鑫. 生物质三组分燃烧特性及动力学分析 [J]. 农业工程学报, 2012, 28(17): 186-191.
- [11] 赖喜锐, 周肇秋, 刘华财, 等. 生物质灰烧结熔融规律实验研究 [J]. 农业机械学报, 2016, 47(1): 171-176.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/156856.html>