

基于电容测试方法的麦秆灰烧结熔融特性研究

李婷婷^{1,2}, 黄艳琴¹, 袁洪友¹, 刘华财¹, 阴秀丽¹, 吴创之¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 基于电容测试方法并辅以莫氏硬度对麦秆灰的烧结熔融特性进行研究。与常规热重-差热分析仪(TG-DSC)测试和灰熔点测试方法相比,该方法测试便捷,得到的烧结温度(835 ℃)贴近日化炉内真实烧结温度。在此基础上,进一步考察温度、加热时间、气氛等影响麦秆灰熔融特性的条件。研究发现:温度是影响麦秆灰结渣与否的关键因素,在不同温度下,灰组分变化主要包括SiO₂晶体的转变以及硅铝酸盐低温共熔体的生成,到达熔融温度990 ℃后,长石类矿物质特征峰消失,可能与玻璃体的生成相关;加热时间不影响烧结程度,N₂气氛下麦秆灰在烧结温度下的理论烧结时间为5 min,成钾长石的反应速率高于钙长石;在CO₂、N₂、空气3种气氛中,空气气氛下烧结温度略低,主要是因为氧化性气氛下,麦秆灰更易于形成硅酸钾等低温共熔体。

关键词: 麦秆灰; 结渣; 烧结温度; 熔融特性

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

生物质(特别是农作物)秸秆中的碱金属与其他组分发生反应生成低熔点化合物,粘结在炉排、炉壁等位置,形成结渣堵塞气化炉^[1-3],严重影响气化炉运行效率。因此,深入研究秸秆类生物质的灰烧结熔融特性迫在眉睫。

生物质灰烧结熔融特性测试方法主要包括:灰熔点测试^[4]、TG-DSC测试^[3-6]、灰渣压强测试^[3,7]、莫氏硬度等^[8-10]等。由于碱金属等易挥发元素含量高,灰熔点测试烧结温度结果比实际高200~400 ℃^[4];热重-差热分析仪(TG-DSC)测试较灰熔点测试方法准确,但由于吸放热过程一直伴随碱金属的挥发,烧结温度判别困难,且样品量少,存在一定偏差^[8];灰渣压强测试与莫氏硬度均通过灰渣硬度来进行烧结熔融温度判断,但不能连续测试,需要制备一系列烧结灰样,再对烧结灰样进行比对测试;另外,仅能从最终形态上对过程进行描述,无法精确测量突变转折点。

本团队发明了一种生物质灰熔融特性测定装置^[11],通过测定电容的变化来分析熔融过程。由于涉及复杂的物理化学反应,仅凭峰判断可能存在误

差。将该装置辅以莫氏硬度方法对生物质灰熔融特性进行评价,能够准确判别生物质灰烧结情况。因此,本文以低温(575 ℃)麦秆灰为研究对象,基于电容测试并辅以莫氏硬度对麦秆灰进行测试,并与TG-DSC测试结果进行比较;在此基础上,进一步考察温度、加热时间、气氛等对麦秆灰烧结熔融的影响,从而为预防抑制结渣提供数据参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验使用的麦秆源自河南省,自然晒干后粉碎至80目以下,用鼓风干燥箱在105 ℃下干燥24 h以上,干燥密封保存以备用;制灰过程依据美国标准ASTM/E1755-01:使用马弗炉,室温下以10 ℃/min的升温速率升至250 ℃保持30 min,然后继续升温至575 ℃并恒温3~4 h至恒重;与煤制灰标准GB/T 212—2001相比,该方法避免了制灰过程中因温度过高(815 ℃)造成K、Cl等易挥发性元素大量迁移挥发的问题^[2,4,12,13]。利用该方法得到麦秆中平均灰分含量为9.0%。对灰样进行X射线荧光光谱

收稿日期: 2016-08-24

基金项目: 国家自然科学基金(51306193)

通信作者: 黄艳琴(1983—),女,博士、副研究员,主要从事生物质热化学转化利用方面的研究。huangyq@ms.giec.ac.cn

分析(XRF)、X 射线衍射分析(XRD)分析,结果如表 1 和图 1 所示。从表 1 可看出,麦秆灰中有较多的 Si、K 及 Cl 等元素。图 1 显示,麦秆灰中有较明显的 KCl 晶体特征衍射峰 ($2\theta=28.4^\circ$),表明 K 和 Cl 元素主要以 KCl 的形式存在;除此之外,麦秆灰中 K^+ 还以 $KAlSi_3O_8$ ($2\theta=21.4^\circ$) 和 K_2SO_4 ($2\theta=30.8^\circ$) 的形式存在;Si 元素则以石英 ($2\theta=26.7^\circ$) 的形式存在。需要注意的是,麦秆灰中 SiO_2 含量高,但并非完全

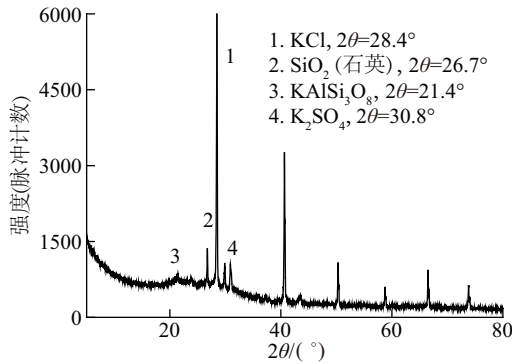


图1 低温(575 °C)麦秆灰XRD分析

Fig. 1 XRD analysis results of wheat straw ash at 575 °C

表1 麦秆灰XRF分析(% ,wt)

Table 1 XRF analysis results of wheat straw ash(% ,wt)

组成	[Al]	[Ca]	[Cl]	[Fe]	[K]	[Mg]	[Na]	[P]	[S]	[Si]	[Ti]
含量	0.60	8.82	13.29	0.69	26.14	3.96	0.75	1.54	2.89	40.86	0.05

表2 常见物质及对应莫氏硬度表

Table 2 Common items respective Mohs' hardness scale

物质	棉花条	橡皮	粉笔	指甲	铜币	贝壳	铁钉	铂金	玻璃
等级	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0

1.2.2 电容测试方法

1) 电容测试的原理

电容理论值为:

$$C = \epsilon S / (4\pi k d) \quad (1)$$

式中, ϵ ——介质的介电常数; S ——极板正对面积; k ——静电力常量; d ——极板间距。

在麦秆灰烧结熔融过程中,介电常数 ϵ 与极板间距 d 发生变化,导致电容 C 也随之变化。当麦秆灰开始烧结,颗粒之间融合, d 变小,电容 C 逐渐变大;灰样继续熔融时会发生膨胀, d 变大, C 有一定程度的减小,同时完全熔融时可能发生电介质的击穿现象^[16],导致电容急升;其他详细分析见文献[11]。

2) 测试系统和方法

实验测试示意图如图 2 所示,主要包括:高温管式炉加热及控温系统、电容测试装置、数据采集

以晶体的形式存在,在 XRD 测试中不能完全体现,绝大多数以包子峰的形式存在^[14]。

1.2 实验方法

1.2.1 莫氏硬度

采用莫氏硬度定量描述灰烧结情况能避免类似“松散,轻度烧结,严重烧结”^[15]等模糊性描述。唐菊^[8]采用莫氏硬度的方法,考察 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等 7 种添加剂对玉米秸秆颗粒结渣特性的影响,认为莫氏硬度大于 2.0 时灰质发生完全粘结。赖喜锐等^[10]对稻秆、玉米芯、棕榈壳、麦秆酶解残渣灰样进行烧结熔融实验,选择莫氏硬度为 3.0 作为判断灰渣烧结的依据,发现灰分在受热烧结熔融过程中发生元素迁移和化学反应,并得到了由灰样中主要组分估算烧结温度的公式。在实际生物质气化运行过程中,当莫氏硬度低于 3.0 时,基本不影响气化炉的正常运行。因此本实验选择莫氏硬度为 3.0 作为烧结依据,莫氏硬度为 4.0 作为熔融依据。常见物质及其对应莫氏硬度见表 2。

系统等。其中,电容测试装置的电极板固定卡在瓷舟外侧;实验过程中,以高温管式炉加热,PID 控制程序升温,使用 Agilent 34972A 数据采集器对温度数据进行记录,同惠 TH2830 LCR 数字电桥对电容数据进行采集。其中,LCR 数字电桥设置测试频率为 1 kHz,扫描速度为慢速,记录频率为 12 个/次。低温麦秆灰装载与刚玉舟中,电极板固定于瓷舟外侧。

实验中,每次称取麦秆灰(3.0 ± 0.1) g 填充于刚玉舟中,保持每次填充紧实。调节所需气氛(CO_2 、 N_2 、空气),流速控制在 250 mL/min。从室温升温至所需温度,升温速率为 20 °C/min,记录升温过程中电容随温度的变化曲线。所得到的样品经风冷后做进一步物相结构分析。为保证实验的准确性,每种条件下重复测试 3 次。

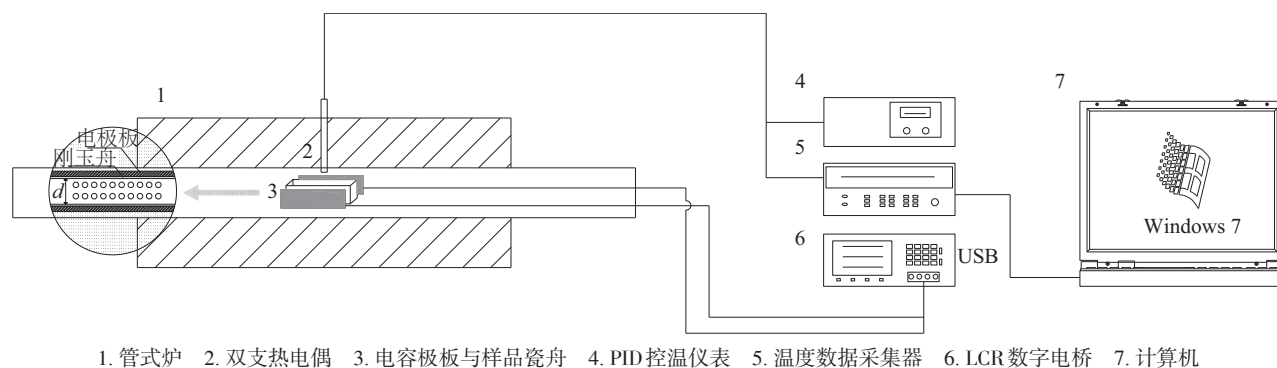


图2 电容测试装置及原理示意图

Fig. 2 Apparatus and mechanisms diagram of capacitance test system

1.2.3 TG-DSC 测试

利用 TGA-PT 1600 综合热分析仪(LINSEIS 公司)测试麦秆灰在升温过程中的失重及吸放热特性。每次准确称量灰样约为 15 mg,升温范围 40~1100 °C,采用 N₂气氛,升温速率 20 °C/min,与 1.2.2 节的升温速率一致,根据装置要求,气体流速为 40 mL/min。

1.2.4 物相结构及元素成分分析

灰样物相结构分析采用 X'Pert Pro MPD X 射线衍射分析仪(XRD,荷兰 PANalytical 公司),元素分析采用 AXIOSmAX-PETRO X 射线荧光光谱仪(XRF,荷兰 PANalytical 公司)。

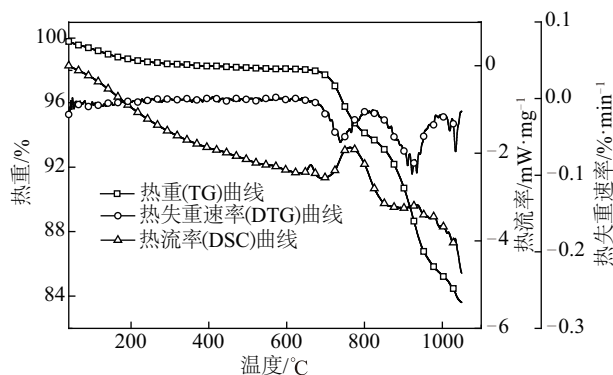
2 实验结果

2.1 不同烧结测试方法比较

2.1.1 麦秆灰 TG-DSC 测试

图 3 是 N₂ 气氛下麦秆灰加热至熔融的 TG-DTG-DSC 曲线。由 TG 曲线可看出,TG 失重过程大概可分为 4 个阶段:第 1 阶段(40~200 °C),TG 曲线存在缓慢失重,失重率为 0.99%,主要由水分析出引起;第 2 阶段(200~820 °C),TG 曲线出现明显失重,失重率为 4.91%,在 740 °C 处出现第一个明显失重速率峰;第 3 阶段(820~1000 °C),失重率达到最大,为 8.38%,920 °C 处失重速率达到最大,在该温度下,灰中部分矿物质裂解释放气体或生成其他气相产物;第 4 阶段(1000~1100 °C),失重较第 3 阶段缓慢,失重率为 1.80%,失重速率峰出现在 1035 °C 附近。自 600 °C 以后,灰分中 K 和 Cl 等易挥发组分的迁移释放伴随整个升温过程^[17],在第 2~4 阶段均有体现。DSC 曲线显示,在 662 °C 有一个小吸热峰,

同时 TG 曲线并无明显失重,推断该吸热峰可归因于灰分中 KCl 与 CaCl₂ 的共熔反应^[6];在 740 °C 下,DSC 曲线出现明显吸热峰,同时 TG 曲线上失重明显,该吸热峰主要与灰分中 CaCO₃ 的分解释放 CO₂ 气体相关^[6];920 °C 以后,DSC 曲线出现了多个重叠的吸热峰,伴随着 TG 曲线的快速失重,这可能与 CaSO₄ 的分解及其他硅酸盐形成释放 HCl 相关^[6]。在 980 °C 时,DTG 曲线出现短暂平稳,DSC 曲线仍处于吸热峰相互重叠的状态,开始发生硅酸钾、K₂SO₄ 的熔融^[6],这是发生熔融的典型曲线信号^[18]。因此,TG-DSC 测试麦秆灰开始熔融温度为 980 °C。

图3 N₂ 气氛下麦秆灰的TG-DTG-DSC 曲线Fig. 3 TG-DTG-DSC curves of wheat straw ash in N₂

需要注意的是,600 °C 以后,灰中易挥发组分的迁移释放伴随着整个升温过程,TG 曲线一直在失重,根据煤灰的判别方法^[18],仅能判断开始熔融温度,无法给出烧结温度。这给麦秆灰烧结温度的判断造成一定困难。

2.1.2 麦秆灰电容测试结果

图 4 为 N₂ 气氛下麦秆灰在升温过程中的电容 C 及其一阶导数的变化曲线。在由室温升温至

1100 ℃的过程中, 电容变化可大致分为 3 个阶段: 700 ℃之前, 电容变化微弱, 基本低于 100 pF; 700 ℃时, 电容值开始逐渐升高, 并在 835 ℃下达到第一个峰值(5088 pF); 随着温度的继续升高, 电容减小, 并在 990 ℃时重新增大, 1035 ℃时达到次高峰峰值(1037 pF)。灰样升温至 1100 ℃后进行自然风冷, 待完全冷却后进行莫氏硬度测试, 冷却后的灰样为黑褐色, 表面出现玻璃光泽, 其莫氏硬度为 4.0, 表明 1100 ℃下麦秆灰已发生熔融。

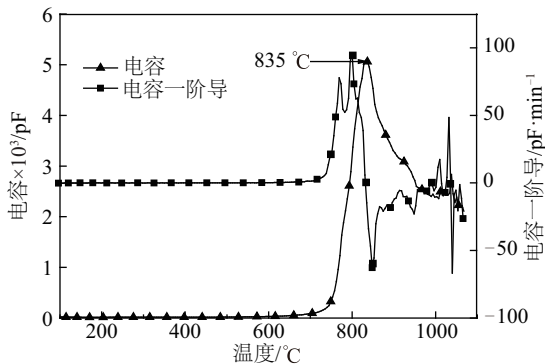
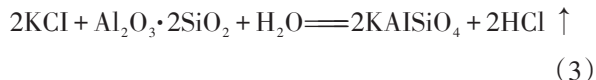


图4 麦秆灰N₂气氛下电容测试及电容一阶导曲线

Fig. 4 Capacitance & differential capacitance curves of wheat straw ash in N₂

已有研究表明^[19], 灰在气化燃烧过程中的结渣可分为烧结和熔融 2 个过程, 其中烧结过程早于熔融过程。在 700 ℃下, 灰样开始发生收缩, 同时发生烧结时, 灰样内部发生显著的扩散作用, 反映在测试过程中为 d 减小和电容值增大。这种体积收缩, 部分原因是由麦秆灰中 KCl 等挥发性物质开始析出所导致的, CaCO₃、KCl 等物质开始发生式(2)和式(3)的化学反应, 生成 CO₂、HCl 等气态产物^[13]; 随着温度的升高, 烧结程度进一步加剧, d 达到最小值, 电容值达到最大值; 继续升高温度, 麦秆灰内部扩散作用加剧, 开始发生熔融, 灰样会发生部分膨胀, d 值增大, 电容值开始减小。当电容值减少至最小时, 烧结过程完成, 开始发生熔融, 灰样内部液相组分逐渐增多, 介电常数 ε 增大, 电容值又会进一步增大, 当完全熔融时全部组元转变为液相^[19], 电容值重新达到峰值。在达到完全熔融状态后, 麦秆灰内部氧化还原反应持续发生, 伴随微弱电流产生, 导致电容曲线出现振荡。因此判定, 测试曲线 2 个主要峰分别为麦秆灰的烧结峰和熔融峰, 其中烧结温度为 835 ℃, 烧结峰在 990 ℃附近

结束, 因此开始熔融温度为 990 ℃, 与 TG-DSC 测试结果基本一致。



对麦秆灰进行灰熔点测试, 软化温度普遍高于 1000 ℃^[20]。而实际气化中麦秆灰开始发生烧结的温度为 700~900 ℃^[8]。对比使用灰熔点测试、TG-DSC 测试及电容测试 3 种测试方式获得的烧结温度结果, 可以发现使用电容装置测试获得的测试结果贴近实际气化过程麦秆灰烧结温度, 并且测试便捷。

2.1.3 熔融麦秆灰的 XRD 分析

对自然风冷后的高温熔融灰样(1100 ℃)进行 XRD 分析, 结果见图 5。可看出, 烧结熔融后麦秆灰中主要存在以下结晶相: KCl ($2\theta=28.4^\circ$) CaAl₂Si₂O₈ ($2\theta=26.8^\circ$), KAl₂(ClO₄)₅ ($2\theta=26.7^\circ$), K₂SO₄ ($2\theta=30.0^\circ$), Ca₂SiO₄ ($2\theta=32.4^\circ$); 与麦秆灰原样(图 1)相比, 烧结熔融过程中, 麦秆灰中的石英逐渐减少, 部分转化为不定形石英, 部分与碱金属、碱土金属反应生成钙长石(CaAl₂Si₂O₈)等硅铝酸盐低温共熔体^[21, 22], 导致麦秆灰烧结熔融温度降低。

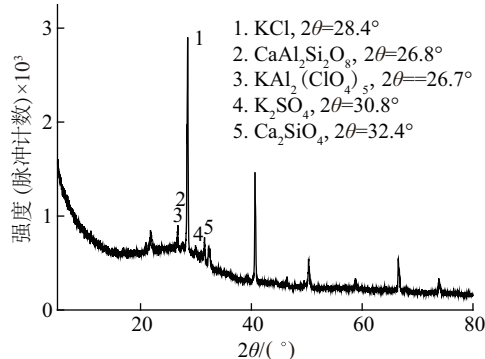


图5 高温(1100 ℃)下麦秆灰XRD分析结果

Fig. 5 XRD analysis results of wheat straw ash at 1100 ℃

2.2 温度对麦秆灰成分变化的影响

根据图 4 选择麦秆灰熔融过程的特征温度(750、800、835、855、990、1035 ℃), 考察不同温度下, 电容随时间的变化特性及灰成分的变化, 电容变化曲线及莫氏硬度见图 6a。

由图 6a 可看出, 不同温度下的电容曲线均随时间的延长先增后降, 并随着时间的延长逐渐趋于平稳; 随着温度的升高, 烧结峰逐渐向左移, 发生烧

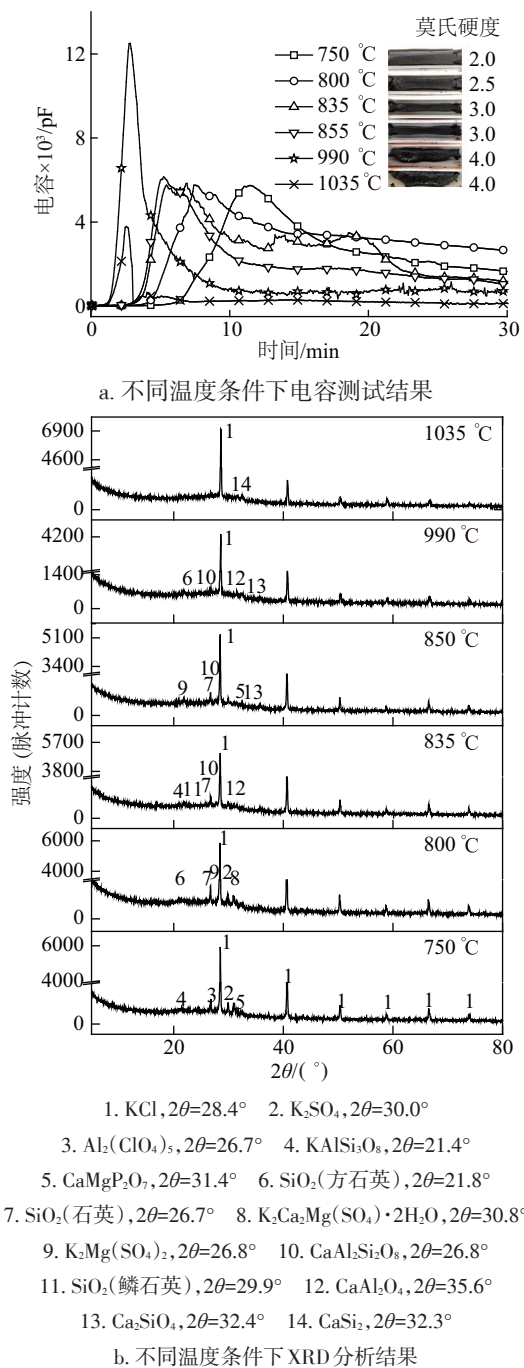


图6 不同温度条件下电容测试及XRD分析结果
 Fig.6 Capacitance test results and XRD analysis results of wheat straw ash at different temperature

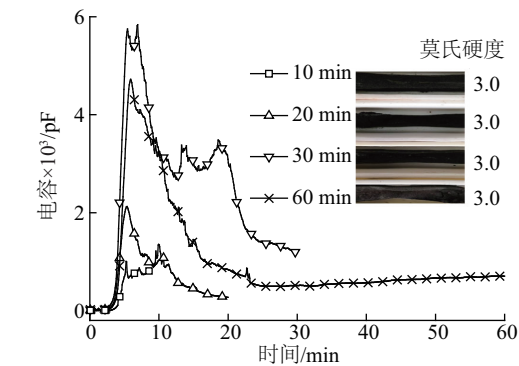
结所需的时间越来越短。根据莫氏硬度测试结果,结果显示在温度低于835℃时,灰样硬度不足3.0,低于烧结判断指标;当温度到达990℃时,麦秆灰样发生熔融,莫氏硬度达到4.0;当温度到达1035℃时,样品完全熔融,烧结峰与熔融峰分离。这与前面对烧结熔融温度的判断一致,表明在

835℃时,麦秆灰开始发生烧结,当温度到达990℃时,麦秆灰发生熔融。835℃条件下,麦秆灰烧结峰出现在5min时,结合前文对电容曲线的判断方法,基本可以推断在烧结温度下,麦秆灰的理论烧结时间为5min。

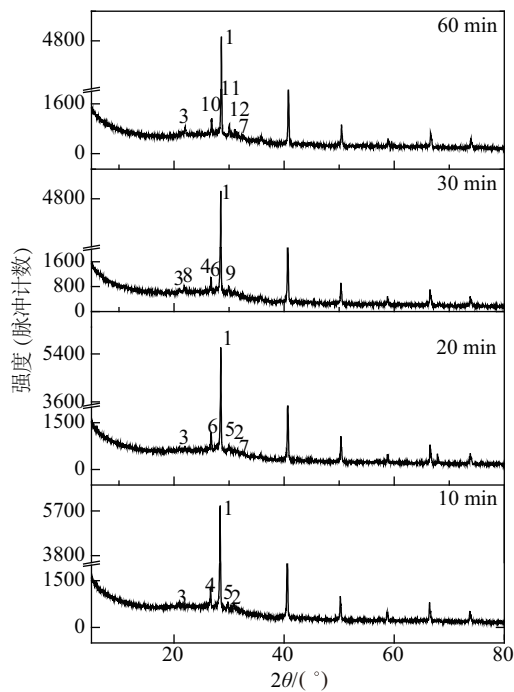
对冷却后的灰样研磨进行XRD分析,结果如图6b所示,其中主要晶体为KCl、石英、 K_2SO_4 、透长石($KAlSi_3O_8$)、钙长石($CaAl_2Si_2O_8$)等。由于灰分为复杂混合物,各物相XRD峰相互叠加,一些含量低的矿物质不太明显,灰分中含有的其他矿物质还包括 $CaAl_2O_4$ 、 Fe_2O_3 、 Ca_2SiO_4 等。由图6b可看出,各温度下的XRD图中最明显的变化为 SiO_2 晶态的转变以及 $KAlSi_3O_8$ 、 $CaAl_2Si_2O_8$ 等硅铝酸盐低温共熔体的生成。835℃晶态 SiO_2 变体主要分为石英、鳞石英和方石英3大系列。在835℃之前,主要发生石英($2\theta=26.7^\circ$)依次转化为鳞石英($2\theta=29.9^\circ$)、方石英($2\theta=21.8^\circ$)。文献[8]指出,硅藻土中的石英在900~1300℃时可通过与其他元素反应的亚稳态过程转化为方石英,低于一般的石英转变温度。继续升高温度,方石英能转变为液态石英;高于990℃,石英XRD特征峰的消失,可能与方石英的继续转变有关;在990℃以后, $KAlSi_3O_8$ 、 $CaAl_2Si_2O_8$ 等长石类矿物质XRD特征峰逐渐减小消失,形成玻璃体物质。玻璃体物质具有无定形结构,无固定熔点。吴幼青等^[23]对麦秆灰样进行XRD分析,发现麦秆灰中仅有少量 $KAlSi_3O_8$ 存在, SiO_2 存在晶态转变,与本文实验结果一致。

2.3 加热时间对麦秆灰组分变化的影响

图7a为在烧结温度(835℃)下,不同加热时间下的电容测试曲线及莫氏硬度。可以看出,不同加热时间的电容曲线均在5min附近出现烧结峰,与前文理论烧结时间判断一致。不同的加热时间基本不改变电容曲线形状,20min时曲线基本达到稳定状态。根据莫氏硬度测试结果,结果显示麦秆灰在10min加热时间下的莫氏硬度为3.0,已经发生烧结,且随着加热时间的延长,莫氏硬度一直维持在3.0不变,表明加热时间对莫氏硬度影响较小,烧结与否主要取决于温度;随着加热时间从10min延长至60min,麦秆灰颜色由黑灰色逐渐变淡,这可能是由于不同加热时间下,麦秆灰发生不同程度的迁移转化和化学反应。



a. 不同加热时间条件下电容测试结果



1. KCl, $2\theta=28.4^\circ$ 2. K_2SO_4 , $2\theta=30.8^\circ$ 3. KAlSi_3O_8 , $2\theta=21.4^\circ$
 4. SiO_2 (石英), $2\theta=26.6^\circ$ 5. KAlSiO_4 , $2\theta=29.8^\circ$
 6. $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $2\theta=26.8^\circ$ 7. Ca_2SiO_4 , $2\theta=32.4^\circ$
 8. SiO_2 (鳞石英), $2\theta=29.9^\circ$ 9. CaAl_2O_4 , $2\theta=35.6^\circ$
 10. $\text{KAl}_2(\text{ClO}_4)_5$, $2\theta=26.7^\circ$ 11. $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$, $2\theta=26.7^\circ$
 12. $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, $2\theta=32.5^\circ$

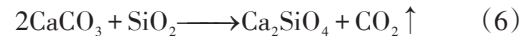
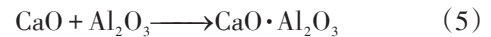
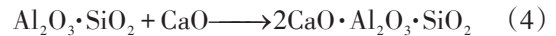
b. 不同加热时间条件下 XRD 分析结果

图7 不同加热时间条件下电容测试及XRD分析结果

Fig. 7 Capacitance test results and XRD analysis results of wheat straw ash experiencing different time

不同加热时间条件下 XRD 分析结果如图 7b, 各反应速率不同, 导致不同反应时间下灰样中矿物成分存在细微差异。反应时间为 10 min 时, 发现结晶相 KAlSiO_4 ($2\theta=32.3^\circ$), 当延长反应时间至 20 min 时该结晶相强度减弱, 逐渐出现 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($2\theta=$

26.8°) 和 Ca_2SiO_4 ($2\theta=32.4^\circ$) 特征峰; 在反应时间为 30 min 时, 出现 SiO_2 (鳞石英) ($2\theta=29.9^\circ$) 与 CaAl_2O_4 ($2\theta=35.6^\circ$), KAlSiO_4 与 K_2SO_4 完全消失; 反应延长至 60 min 时, 存在 $\text{KAl}_2(\text{ClO}_4)_5$ ($2\theta=26.7^\circ$)、 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ ($2\theta=26.7^\circ$)、 $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ($2\theta=32.5^\circ$) 等晶相。该时间段内可能发生反应式(2)、式(4)~式(7), 导致相关产物产生与消失^[24,25]:



对比不同时间下的 XRD 结果, 在麦秆灰烧结过程中, 生成钾长石的反应速率大于生成钙长石的反应速率, 主要的原因可能是由于 K^+ 势较 Ca 低, 反应更易发生^[26]。

2.4 气氛对麦秆灰烧结熔融的影响

选择气化炉中常见气氛(CO_2 、 N_2 、空气)作为考察因素, 图 8a 为不同气氛下电容随温度的变化曲线, 莫氏硬度判断结果均为 4.0。不同气氛下, 电容曲线均存在明显烧结峰, 但需要注意的是: 在 O_2 气氛条件下, 烧结过程反应剧烈, 液相化合物中存在大量氧化还原反应电流放电, 发生电击穿现象, 电容急剧上升。根据 2.1.2 节的分析及标准判断, 在 CO_2 、 N_2 、空气的情况条件下, 麦秆灰的烧结温度依次为 825°C 、 835°C 、 815°C , 熔融温度依次为 940°C 、 990°C 、 910°C 。不同气氛对麦秆灰熔融变化规律具有影响, 相对于惰性气氛和弱还原性气氛, 在氧化性的气氛中, 麦秆灰更易发生烧结。

不同气氛下麦秆灰 XRD 分析见图 8b。可以看出, 3 种气氛下的熔融麦秆灰中均含有 KCl 组成。在 CO_2 气氛下, SiO_2 以石英的形式存在, 在 N_2 、空气条件下, 以方石英结晶 ($2\theta=21.8^\circ$) 形式存在。 CO_2 气氛下灰分组成中还存在结晶相: CaCO_3 ($2\theta=31.6^\circ$), KAlSiO_4 ($2\theta=31.7^\circ$), K_2MgSiO_4 ($2\theta=32.6^\circ$); N_2 气氛下灰分组成中结晶相: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($2\theta=26.6^\circ$), KHCO_3 ($2\theta=31.5^\circ$); 空气气氛下灰分组成中发现结晶相: $\text{K}_2\text{Al}(\text{ClO}_4)_5$ ($2\theta=26.6^\circ$)、 K_2SO_4 ($2\theta=29.9^\circ$)、 Ca_2SiO_4 ($2\theta=30.9^\circ$)。气氛环境对碱金属迁移变化有一定影响, 影响反应式(8)~式(10)的化学平衡^[16]。

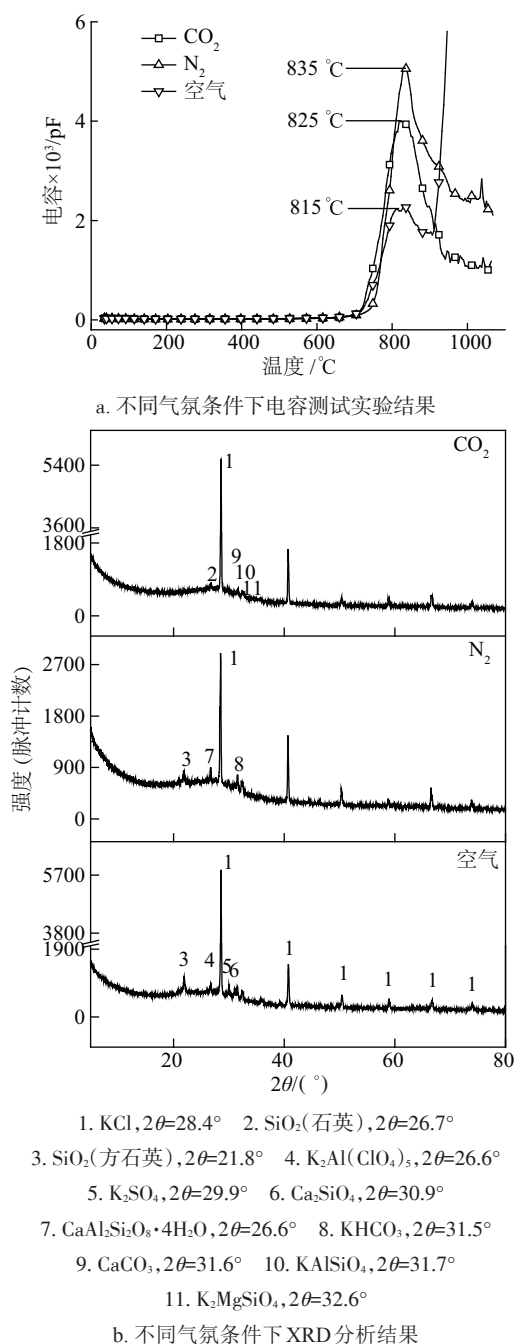
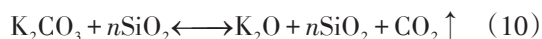
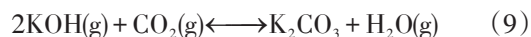
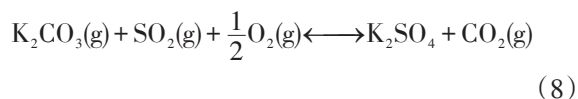


图8 不同气氛条件下电容测试及XRD分析结果
 Fig. 8 Capacitance test results and XRD analysis results of wheat straw ash in different atmosphere



N₂气氛下,生物质灰中钙长石正常生成。而CO₂气氛下,反应式(2)、式(8)得到遏制,化学平衡

左移,CaCO₃分解速度减缓,使得CaCO₃晶相得以赋存,反应式(9)右移,生成更多低熔点的K₂CO₃,使得烧结温度降低。在空气气氛中,麦秆灰中的K₂CO₃能与SiO₂发生反应式(10),生成低熔点的K₂SiO₃、K₂Si₄O₉等硅酸钾。该反应只在空气或者水蒸气条件下发生^[27]。在900~1050℃区间内,K₂SiO₃、K₂Si₄O₉等硅酸钾开始发生熔融,形成玻璃体。因此,在空气气氛中,麦秆灰的烧结和熔融温度会降低。这与尚琳琳等^[6]的研究结果一致。

3 结 论

1)利用电容测试装置,并结合莫氏硬度对麦秆灰烧结熔融过程进行研究,得到的烧结温度更贴近气化炉内的真实烧结温度。在N₂气氛下,麦秆灰的烧结温度为835℃;低于TG-DSC测试得到的开始熔融温度信号980℃;这与电容测试装置能够测试判断烧结温度有较大关系。

2)相同气氛下,温度是影响烧结与否的主要参数,不同温度下,麦秆灰组分变化主要包括SiO₂晶体的转变以及硅铝酸盐低温共熔体的生成;到达熔融温度990℃后,长石类矿物质的特征峰消失,可能与玻璃体化合物的生成相关。加热时间不影响烧结程度,麦秆在烧结温度下的理论烧结时间为5 min;生成钾长石的反应速率大于生成钙长石的反应速率,主要的原因可能是由于K⁺势较Ca低。

3)不同气氛下,麦秆灰的烧结熔融温度不同,且氧化性气氛下烧结和熔融温度均略低于还原性气氛与惰性气氛,主要原因是,在氧化性气氛中,麦秆灰更易于形成硅酸钾等低温共熔体。

[参考文献]

- [1] 秦建光,余春江,聂虎,等.生物质灰成分测试中的偏差问题分析[J].中国电机工程学报,2009,29(8):97—102.
- [1] Qin Jianguang, Yu Chunjiang, Nie Hu, et al. Analysis of deviation in biomass ash composition[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(8): 97—102.
- [2] Niu Yanqing, Tan Houzhang, Hui Shi'en. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2016, 52: 1—61.

- [3] Llorente M J F, Garcia J E C. Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion [J]. *Fuel*, 2005, 84(14-15): 1893—1900.
- [4] Gilbe C, Lindstrom E, Backman R, et al. Predicting slagging tendencies for biomass pellets fired in residential appliances: A comparison of different prediction methods [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(6): 3680—3686.
- [5] Febrero L, Granada E, Perez C, et al. Characterisation and comparison of biomass ashes with different thermal histories using TG-DSC [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 118(2): 669—680.
- [6] 尚琳琳, 李诗媛, 吕清刚. 利用TG/DSC方法研究麦秆灰以及麦秆灰与石英混合物的高温熔融特性[J]. *太阳能学报*, 2014, 35(4): 686—691.
- [6] Shang Linlin, Li Shiyuan, Lyu Qinggang. TG/DSC analysis of melting behavior of wheat stalk ash and mixture of wheat stalk ash and quartz at high temperature [J]. *Acta Energae Solaris Sinica*, 2014, 35(4): 686—691.
- [7] Pang C H, Hewakandamby B, Wu T, et al. An automated ash fusion test for characterisation of the behaviour of ashes from biomass and coal at elevated temperatures [J]. *Fuel*, 2013, 103: 454—466.
- [8] 唐 菊. 秸秆类生物质灰熔特性实验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013, 20—40.
- [8] Tang Ju. Experimental study on ash fusion characteristics of straw biomass [D]. Changchun: Jilin University, 2013, 20—40.
- [9] 秦建光. 秸秆类生物质流态化燃烧特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009, 42—43.
- [9] Qin Jianguang. Study on fluidized bed combustion of agricultural straw [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009, 42—43.
- [10] 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(3): 158—166.
- [10] Lai Xirui, Zhou Zhaoqiu, Liu Huacai, et al. Experiment study of biomass ash sintering and melting [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 2016, 47(3): 158—166.
- [11] 阴秀丽, 赖喜锐, 周肇秋. 一种基于电容测量的生物质固体燃料灰渣高温熔融监测装置[P]. 中国: CN1045024023A, 2015-04-08.
- [11] Yin Xiuli, Lai Xiyue, Zhou Zhaoqiu. A device to monitor solid biomass fuel ash melting behavior based on capacitor [P]. China: CN1045024023A, 2015-04-08.
- [12] Wang Shuqi, Jiang Xinming, Han Xiangxin, et al. Fusion characteristic study on seaweed biomass ash [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(4): 2229—2235.
- [13] 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, 30(11): 68—72.
- [13] Niu Yanqing, Tan Houzhang, Wang Xuebin, et al. Fusion characteristic of capsicum stalks ash [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2010, 30(11): 68—72.
- [14] Priyanto D E, Ueno S, Sato N, et al. Ash transformation by co-firing of coal with high ratios of woody biomass and effect on slagging propensity [J]. *Fuel*, 2016, 174: 172—179.
- [15] Llorente M J F, Arocas P D, Nebot L G, et al. The effect of the addition of chemical materials on the sintering of biomass ash [J]. *Fuel*, 2008, 87(12): 2651—2658.
- [16] 陈永真, 李 锦. 电容器手册[M]. 北京: 科学出版社, 2008, 60—80.
- [16] Chen Yongzhen, Li Jin. Capacitor manual [M]. Beijing: Science Press, 2008, 60—80.
- [17] 杨 文, 纪晓瑜, 董 凯, 等. 生物质燃烧过程中Cl及碱金属K、Na的析出特性[J]. *太阳能学报*, 2015, 36(12): 3072—3075.
- [17] Yang Wen, Ji Xiaoyu, Dong Kai, et al. Releasing characteristics of chlorine and alkali metals (K and Na) in process of biomass combustion [J]. *Acta Energae Solaris Sinica*, 2015, 36(12): 3072—3075.
- [18] Stenseng M, Zolin A, Cenni R, et al. Thermal analysis in combustion research [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, 64(3): 1325—1334.
- [19] 叶瑞伦, 方永汉. 无机材料物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986, 119—120.
- [19] Ye Ruilun, Fang Yonghan. Inorganic materials physical chemistry [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1986, 119—120.
- [20] Saddawi A, Jones J M, Williams A, et al. Commodity fuels from biomass through pretreatment and torrefaction: Effects of mineral content on torrefied fuel characteristics and quality [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(11): 6466—6474.
- [21] Vassilev S V, Baxter D, Andersen L K, et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification [J]. *Fuel*, 2013, 105: 40—76.
- [22] Vassilev S V, Baxter D, Vassileva C G. An overview of

- the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types[J]. *Fuel*, 2014, 117: 152—183.
- [23] Wu Youqing, Wu Shiyong, Li Ye, et al. Physico-chemical characteristics and mineral transformation behavior of ashes from crop straw[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23: 5144—5150.
- [24] 李文, 白进. 煤的灰化学[M]. 北京: 科学出版社, 2013, 173—182.
- [24] Li Wen, Bai Jin. Chemistry of ash from coal[M]. Beijing: Science Press, 2013, 173—182.
- [25] Niu Yanqing, Tan Houzhang, Wang Xuebin, et al. Study on fusion characteristics of biomass ash[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(23): 9373—9381.
- [26] 张浩. 基于灰成分的生物质结渣特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2010, 30—31.
- [26] Zhang Hao. Research of biomass slagging characteristics based on ash composition[D]. Ji'nan: Shandong University, 2010, 30—31.
- [27] Hansen L A, Frandsen F J, Dam-Johansen K, et al. Quantification of fusion in ashes from solid fuel combustion[J]. *Thermochimica Acta*, 1999, 326(1-2): 105—117.

CHARACTERIZATION OF SINTERING BEHAVIOR OF WHEAT STRAW ASH BASED ON CAPACITANCE TEST METHOD

Li Tingting^{1, 2}, Huang Yanqin¹, Yuan Hongyou¹, Liu Huacai¹, Yin Xiuli¹, Wu Chuangzhi¹

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The sintering behavior of wheat straw ash is examined based on capacitance test method accompanying with Mohs' hardness scale judgment. Comparing with the traditional test methods, such as TG-DSC test and ash fusion point test, the method is convenient to test, and the obtained sintering temperature is 835 °C which is close to the actual sintering temperature in the gasifier. On this basis, the conditions affecting the melting characteristics of wheat straw ash, such as temperature, heating time and atmosphere are further investigated. The results show that the temperature is the key factor affecting the slagging of wheat straw ash. At different temperatures, the change of ash composition mainly includes the transformation of SiO₂ crystal and the formation of low temperature eutectic of aluminosilicate. After reaching melting temperature of 990 °C, the feldspar mineral characteristic peak disappears, which may be related to the formation of vitreous; In addition, it is found that the heating time does not affect sintering degree, the theoretical sintering time of wheat straw ash at sintering temperature is 5 min under N₂ atmosphere, and the reaction rate of potassium feldspar is higher than that of anorthite; In the three atmospheres of CO₂, N₂ and air, the sintering temperature in the air atmosphere is slightly lower, mainly because the wheat straw ash is more likely to form a low temperature eutectic such as potassium silicate under an oxidizing atmosphere.

Keywords: wheat straw ash; slagging; sintering temperature; fusion characterization