

## 粒径对氯、碱及碱土金属在生物质 燃烧中析出的影响

马培勇<sup>1</sup>, 薛 腾<sup>1</sup>, 邢献军<sup>2</sup>, 裴 钰<sup>1</sup>, 施苏薇<sup>1</sup>, 王玉青<sup>1</sup>

(1. 合肥工业大学机械工程学院, 合肥 230009; 2. 合肥工业大学先进能源技术与装备研究院, 合肥 230009)

**摘 要:** 研究固定床上稻秆和玉米秆在不同温度下燃烧过程中原料粒径对氯、碱与碱土金属(AAEMs)元素析出的影响。实验结果表明:随生物质粒径减小,K元素析出量逐渐增大,但不同生物质中K元素析出特性不同;粒径对生物质灰渣中MgO和CaO的含量变化有一定影响,同一种生物质,灰渣中MgO和CaO的含量变化规律相似;Cl元素析出量随粒径的减小而增加,当温度大于800℃时Cl元素释放完全;高温下生物质颗粒内的碱与碱土金属元素在不同的粒径下存在不同的物理化学反应,生成产物有所不同。

**关键词:** 生物质燃烧; 粒径; 碱与碱土金属; 氯元素

**中图分类号:** TK6

**文献标识码:** A

### 0 引 言

随着全球经济的发展,人类对能源的需求量与日俱增,在传统化石能源日渐枯竭的今天,生物质能作为一种可再生清洁能源,以低硫、低氮、储量丰富、CO<sub>2</sub>“零排放”、灰分低等优点得到广泛应用,其多元的能源化利用能为缓解全球能源紧张和环境压力起到重要作用<sup>[1-4]</sup>。由于生长需要和土壤环境的关系,生物质中含有大量的钾、钠、钙、镁等碱及碱土金属元素(AAEMs)。燃烧时AAEMs与相关化合物发生反应,高温燃烧过程中形成低熔点碱金属盐,不仅会降低热转化系统的转化效率和使用寿命,还会对生产设备的安全运行造成严重威胁。因此研究生物质燃烧过程中AAEMs的迁徙规律对合理利用生物质能具有重要意义。国内外一些专家学者已对该问题做了一些研究,秦建光等<sup>[5]</sup>利用循环流化床探究不同温度工况下,秸秆燃烧中碱金属的迁徙转化;韩旭等<sup>[6]</sup>考察不同生物质种类、不同热解制焦温度对AAEMs析出的影响;开兴平等<sup>[7]</sup>探讨稻秆与煤在850℃的条件下混合燃烧碱金属K、Na的迁移转化规律,结果表明碱金属的主要气态组分随稻秆含量的增多而增加,原料秸秆含量影响灰

渣中K、Na的存在形式;Jensen等<sup>[8]</sup>在固定床上研究钾元素的析出规律,发现1050℃时,钾元素析出率仅25%。

粒径作为生物质颗粒物理结构中最基本的物理参数,对生物质颗粒的几何形状、比表面积、堆积密度、孔隙结构等有较大影响,从而影响反应速率、燃烧持续时间、物料内部温度、气态物质的排放等。伊晓路等<sup>[9]</sup>研究粒径对热解及燃烧特性的影响,发现在焦炭燃烧过程中,随粒径的减小燃烧反应速率加快,小粒径有利于燃烧;唐秋霞等<sup>[10]</sup>分析粒径对生物质颗粒阴燃的规律;Davidsson等<sup>[11]</sup>利用表面离子化技术测量桦木快速热解过程中碱金属元素的气态释放,发现单位质量内小颗粒的碱金属释放量高于大颗粒,且两者差异随着温度的升高而增加;Kwong等<sup>[12]</sup>研究生物质粒径对煤与谷壳混燃灰成分的影响,发现生物质粒径变化对混燃成灰特性影响不大。然而目前关于高温下粒径对AAEMs和氯元素析出的影响研究较少,本文利用管式炉,对稻秆和玉米秆2种生物质在空气中进行燃烧实验,研究不同粒径的生物质在高温下对AAEMs和氯元素析出的影响,以为生物质能清洁合理利用提供参考。

收稿日期: 2016-04-06

基金项目: 安徽省国际科技合作计划(JZ2015AKGH0144); 中央高校基本科研业务经费(JZ2015HGBZ0465)

通信作者: 王玉青(1990—), 男, 博士、讲师, 主要从事计算流体力学、生物质能源利用方面的研究。yuqingw@hfut.edu.cn

## 1 实 验

### 1.1 实验原料及分析测试

实验所用样品为山东省成武县产的玉米秆和稻秆。实验前先对原料进行预处理,用FW100型粉碎机(郑州科丰仪器设备有限公司)对原料进行粉碎,用筛网进行筛选后,放入 $105\pm5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥箱内干燥6 h,用密封袋收起备用。粒径大小采用泰勒标准筛。实验用的样品粒径大小为: $a=30\sim80$ 目( $180\sim600\text{ }\mu\text{m}$ )、 $b=80\sim150$ 目( $100\sim180\text{ }\mu\text{m}$ )、 $c=150\sim230$ ( $63\sim100\text{ }\mu\text{m}$ )目以及 $d>230$ 目( $<63\text{ }\mu\text{m}$ )。2种原料的C、H、N、S元素含量由vario MACRO cub元素分析仪(德国Elemental Analyzer元素分析公司)测试获取,O含量由差减法计算获得;工业分析方法采用ASTM E870-82标准,工业分析和元素分析的测试结果见表1。此外,按照GB/T 28731—2012标准对原料进行灰化,采用XRF-1800型X射线荧光光谱仪(XRF,日本岛津)对灰样进行分析,灰分分析结果见表2。

表1 试样的元素分析和工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of the test sample									
样品	工业分析/%wt, ad				元素分析/%wt, ad				
	M	A	V	FC	[C]	[H]	[O]	[N]	[S]
玉米秆	8.33	11.51	64.70	15.46	39.98	4.91	34.03	1.06	0.18
稻秆	9.40	11.81	65.10	13.69	39.62	4.98	32.79	1.16	0.24

表2 试样的灰分分析

Table 2 Composition analyses of the test sample					
样品	灰分分析/%wt, ad				
	[K <sub>2</sub> O]	[Na <sub>2</sub> O]	[CaO]	[MgO]	[Cl]
玉米秆	17.81	0.61	5.52	2.67	5.63
稻秆	12.05	1.23	5.75	2.69	2.88

### 1.2 实验装置及方案

燃烧实验在如图1所示的实验系统中进行。整个系统主要由供气装置和管式炉组成。供气装置为GA-81X无油超静空气压缩机(上海硅莱实业有限公司),LZB-4WB流量计(常州市科德热工仪表有限公司)为实验提供恒定的反应气体;管式炉为OTF-1200X-70-II双温区中温管式炉(合肥科晶材料技术有限公司),加热元件为掺钼铁铬铝电阻丝,最高工作温度为 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,加热区总长度为400 mm,智

能化30段可编程控制和超长加热区可为燃料提供足够的燃烧空间和稳定的燃烧环境温度。实验温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1000\text{ }^circ\text{C}$ 和 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。实验开始前先向炉内通入恒定的空气,流量为 $1\text{ L/min}$ ,待炉内温度达到设定温度并稳定5 min后,用手柄将载有5 g样品的坩埚迅速推入炉内恒温加热区域,燃烧时间为1 h。为减少实验误差,所有工况实验均进行3次。

采用XRF-1800型X射线荧光光谱仪(XRF,日本岛津公司)对灰样进行分析,确定灰分的氧化物组成;通过D8 ADVANCE型X射线粉末衍射仪(德国布鲁克公司)对灰渣进行X射线衍射分析(XRD),分析角 $2\theta$ 为 $10^{\circ}\sim90^{\circ}$ ,得到分析衍射图谱,确定碱金属化合物的成分。

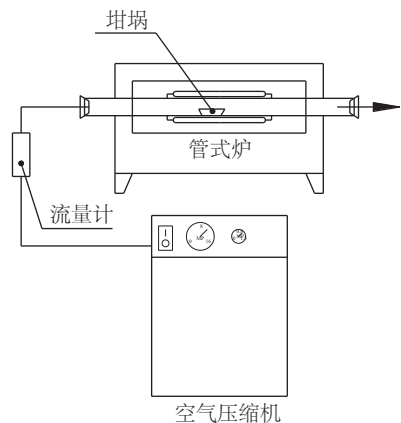


图1 燃烧实验系统简图

Fig. 1 Schematic diagram of the combustion experimental system

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物质粒径对灰渣中K残留的影响

由于Na在生物质中的含量远小于K,而且Na与K的析出规律相似,因此本文只对K的析出进行研究。图2为稻秆和玉米秆灰渣中 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量随粒径和温度的变化曲线。从图中可看出在同一温度下,随粒径的减小,灰渣中 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量逐渐降低,最大降低率接近1倍。在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,稻秆灰中 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量降低4.47%,同比降低44.8%;在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,玉米秆灰中 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量降低9.55%,同比降低57.5%。Wigmans等<sup>[13]</sup>认为在焦炭燃烧过程中,部

分 K 和 C 相结合,造成 K 较难挥发,而原料颗粒度减小,C 燃烧时形成的灰阻随之减小,有利于 O 的扩散,提高 O 扩散至 C 表面的传质系数,从而利于焦炭的燃烧,破坏了 K 与 C 的结合,这可能是造成更多 K 析出的一个原因。而 Davisson 等<sup>[11]</sup>认为小颗粒含有更多容易释放的碱金属,是因为小颗粒的加热速率更快,使得气体释放的速率更快。粒径 *b* 与粒径 *c* 的稻草灰渣中  $K_2O$  的含量相差较小,最大相差只有 1.05%, $K_2O$  含量降低速度较慢,而粒径 *c* 与粒径 *d* 之间相差最大,最小相差也达 1.69%;而玉米灰渣中  $K_2O$  含量的变化规律则相反,粒径 *b* 与粒径 *c* 之间  $K_2O$  含量降低速度较快,在粒径 *a* 与粒径 *b* 之间以及粒径 *c* 与粒径 *d* 之间  $K_2O$  含量降低速度较慢。相较于粒径,温度对 K 析出的影响小,在稻草灰中, $K_2O$  含量的最大降低率为 1.87%,在玉米秆灰中, $K_2O$  含量的最大降低率为 5.28%;随温度的不同两者的差异主要是由生物质种类不同造成的。

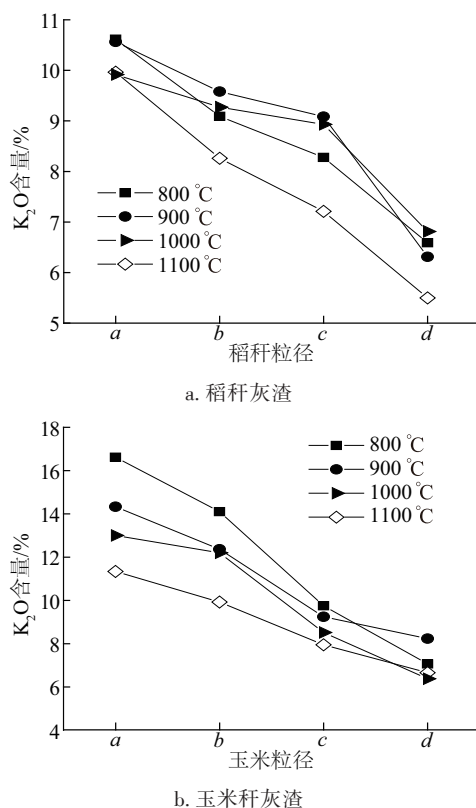


图2 生物质灰渣中 $K_2O$ 含量在不同温度下随粒径的变化关系

Fig. 2 The content of  $K_2O$  change with the particle size at different temperatures in biomass ashes

## 2.2 生物质粒径对灰渣中 Mg、Ca 残留的影响

图 3、图 4 分别为稻秆和玉米秆灰渣中 MgO 和 CaO 含量在不同温度下随粒径的变化曲线。从图中可看出同一种生物质灰渣中的 MgO 和 CaO 的含量变化规律相似,由图 3 可知,在一定温度下,随粒径的减小,稻秆灰渣中 MgO 和 CaO 的含量呈现先增后减的趋势,粒径 *c* 的 MgO 的含量最高,而在粒径 *b* 时 CaO 的含量最高;由图 4 可知,对于玉米秆灰渣,随粒径的减小,MgO 和 CaO 的含量逐渐减少。但粒径对于 Mg 和 Ca 的析出影响不是很大,波动范围很小,不超过 1.5%,而在燃烧过程中,高温段 Mg 和 Ca 在灰渣中的含量与在 550 °C 灰化后灰渣中的含量变化也并不明显,因为在燃烧期间 Mg 和 Ca 与  $SiO_2$  发生反应生成热稳定性较高的硅酸盐和硅铝酸盐<sup>[14]</sup>,在燃烧过程中不易挥发,故粒径和温度对于生物质燃烧过程中 Mg 和 Ca 的析出影响不大。

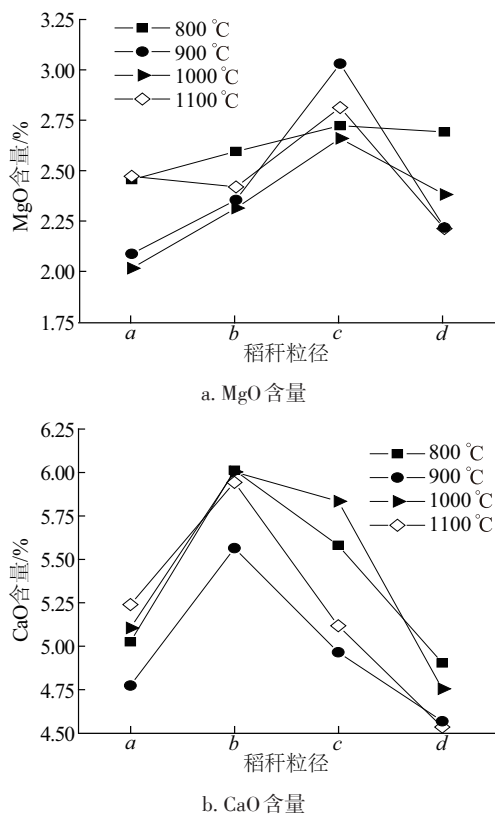


图3 稻秆灰渣中 MgO 和 CaO 含量在不同温度下随粒径的变化关系

Fig. 3 Contents of MgO and CaO change with the particle size at different temperatures in rice straw ashes

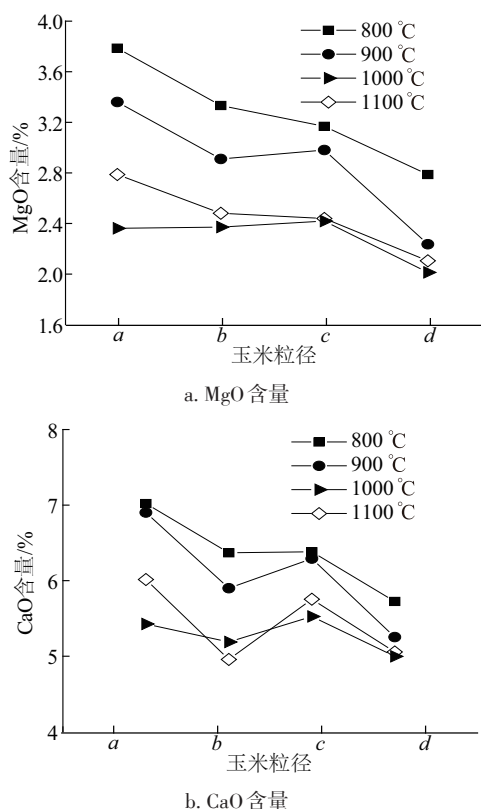


图4 玉米秆灰渣中MgO和CaO含量在不同温度下随粒径的变化关系

Fig. 4 Contents of MgO and CaO change with the particle size at different temperatures in corn straw ashes

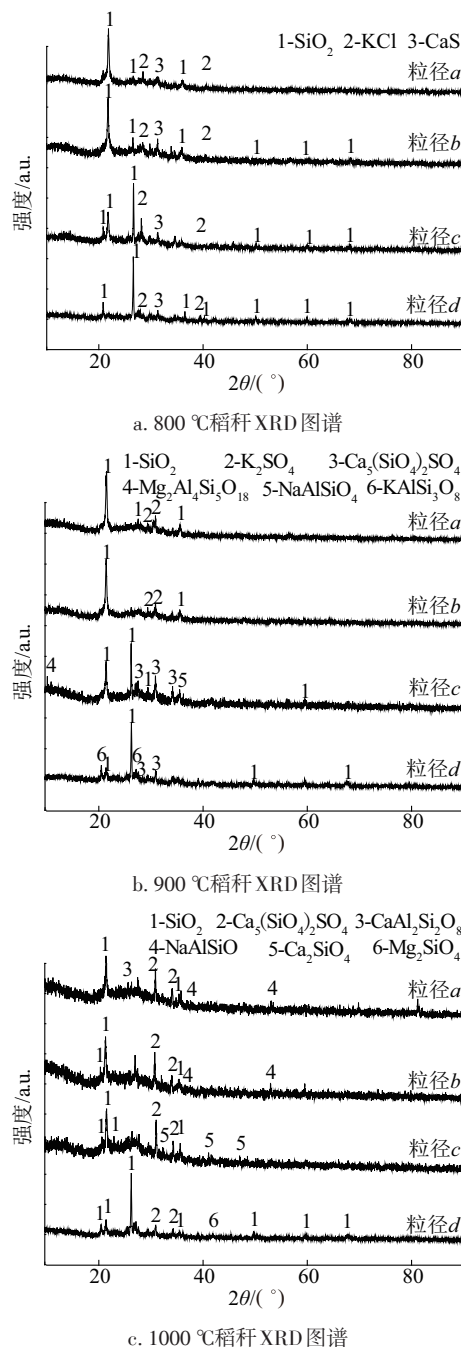
### 2.3 生物质粒径对Cl析出的影响

在800 °C时玉米秆灰渣中Cl的含量随粒径的减小而降低,由粒径a时的2.75%降到粒径d时的0.76%,稻秆灰渣中由于Cl的含量低,变化不明显;而温度高于800 °C时,2种生物质灰渣中Cl含量都低于0.1%,温度为1100 °C时检测不到Cl的存在,说明此时Cl以气态形式完全挥发。陈安合等<sup>[15]</sup>通过FACTsage软件计算出当燃烧温度在700~800 °C时,Cl元素大部分以KCl(g)的形式转变为气态,直接进入气相,而当温度高于800 °C时,含Cl元素全部转化为气态。

### 2.4 生物质灰渣的XRD分析

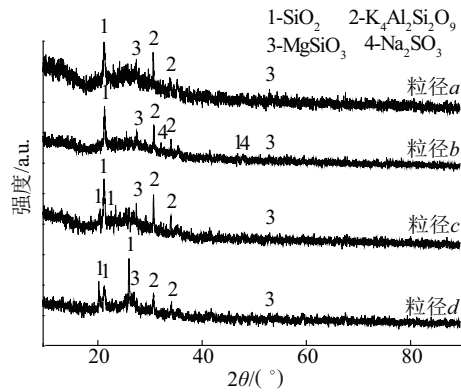
为进一步验证粒径对生物质碱及碱土金属迁移的影响,确定化合物种类,分别对4种粒径、4种温度下的灰渣进行XRD分析,结果如图5、图6所示。从图中可看出,稻秆和玉米秆燃烧灰渣中主晶相都是SiO<sub>2</sub>,当温度为800 °C和900 °C时,稻秆灰渣

中粒径a与b、粒径c与d具有相似的特征衍射峰,1000 °C时粒径d的衍射图谱有别于其他3个粒径的衍射图谱,1100 °C时4种粒径的衍射图谱相似;在玉米秆灰渣中,粒径a有别于其他3个粒径的衍射图谱,而粒径b、c、d的衍射图谱具有相似的特征衍射峰。在同一温度下,4种粒径的产物不尽相同,在900 °C的稻秆灰渣中,粒径a和b检测到K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,而在粒径c中检测到Ca<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub>、Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>、NaAlSiO<sub>4</sub>等物质,在粒径d的灰渣中还



c. 1000 °C稻秆XRD图谱



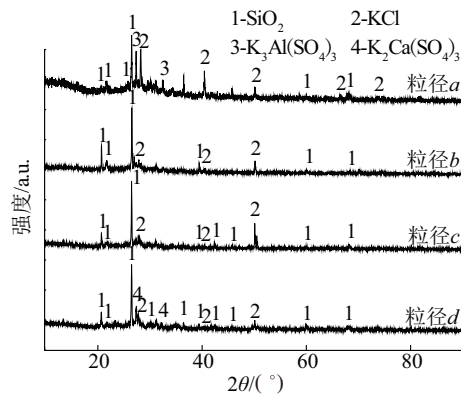


d. 1100 °C 稻秆 XRD 图谱

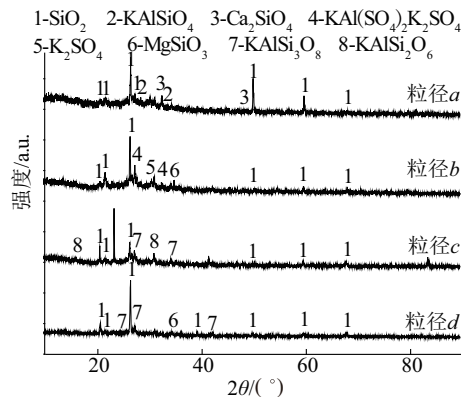
图 5 不同粒径稻秆的燃烧产物 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of rice straw combustion residue with different particle sizes

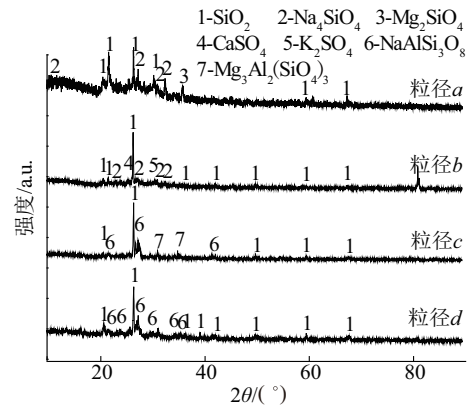
检测到了  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; 在 1100 °C 的玉米秆灰渣中, 粒径 *a* 中检测到  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$  和  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , 粒径 *b* 中有  $\text{MgSO}_4$  和  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  的存在, 粒径 *c* 中含有  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , 而粒径 *d* 中发现的结晶相有  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ , 说明在高温下生物质颗粒内 AAEMs 在不同的颗粒粒径下存在不同的物理化学反应。温度为 800 °C 时 KCl 存在于稻秆和玉米秆灰



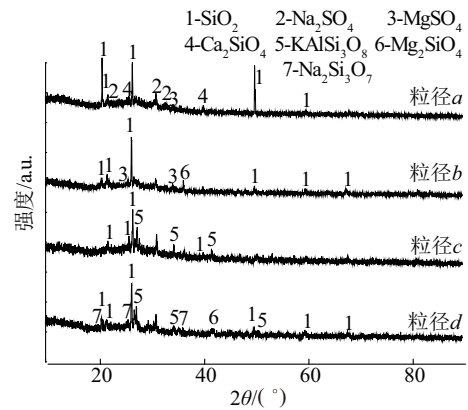
a. 800 °C 稻秆 XRD 图谱



b. 900 °C 稻秆 XRD 图谱



c. 1000 °C 稻秆 XRD 图谱



d. 1100 °C 稻秆 XRD 图谱

图 6 不同粒径玉米秆的燃烧产物 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of corn straw combustion residue with different particle sizes

渣中, 当温度在 900 °C 以上时, 灰渣中检测不到 KCl 的存在, 结合上节 Cl 元素的析出性质, 可解释为是绝大部分 Cl 元素主要以 KCl 的形式进入气态。由于 K 和 Cl 挥发的伴随性, KCl 在析出过程中要克服炭基的阻力, 因此, 较大的生物质颗粒粒径和堆积量会对相关元素的析出产生一定的抑制作用<sup>[16]</sup>。

### 3 结 论

本文以 4 种不同粒径的稻秆和玉米秆为研究对象, 分别在 800、900、1000 和 1100 °C 这 4 种温度下进行碱金属、碱土金属及氯元素的析出研究, 研究表明:

1) 粒径对 K 的析出影响较大, 随着生物质粒径的减小, K 的析出量逐渐增大; 对于不同生物质, K 的析出规律有所不同; 相较于温度对 K 析出的影响, 粒径的影响较大;

2) 粒径对生物质灰渣中  $\text{MgO}$  和  $\text{CaO}$  的含量变

化有一定的影响,对于同一种生物质而言,MgO 和 CaO 的含量变化规律相似,但粒径同温度一样对 Mg 和 Ca 析出的影响不是很大;

3)Cl 元素的析出随粒径的减小而增加,当温度高于 800 ℃后 Cl 元素基本释放完全;

4)高温下生物质颗粒内的碱金属元素在不同的颗粒粒径下存在不同的物理化学反应。

### [参考文献]

- [1] 陆 强,朱锡锋,李全新,等. 生物质快速热解制备液体燃料[J]. 化学进展, 2007, 19(7): 1064—1071.
- [1] Lu Qiang, Zhu Xifeng, Li Quanxin, et al. Biomass fast pyrolysis for liquid fuels [J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(7): 1064—1071.
- [2] 刘 旭,朱锡锋. 混合醇对生物油稳定性影响的研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36(6): 1391—1936.
- [2] Liu Xu, Zhu Xifeng. Effect of mixed alcohol on stability of bio-oil [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2015, 36(6): 1391—1936.
- [3] 朱锡锋,陆 强. 生物质快速热解制备生物油[J]. 科技导报, 2007, 25(21): 69—75.
- [3] Zhu Xifeng, Lu Qiang. Fast pyrolysis of biomass for producing bio-oil [J]. Science & Technology, 2007, 25(21): 69—75.
- [4] 赵 军,王述洋. 我国生物质能资源与利用[J]. 太阳能学报, 2008, 29(1): 90—94.
- [4] Zhao Jun, Wang Shuyang. Bio-energy resource and its utilization in China [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2008, 29(1): 90—94.
- [5] 秦建光,余春江,李双江,等. 循环流化床秸秆燃烧中的碱金属迁徙转化研究[J]. 太阳能学报, 2009, 30(5): 667—672.
- [5] Qin Jianguang, Yu Chunjiang, Li Shuangjiang, et al. The transportation and transformation of alkali metals in straw-fired CFB boilers [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2009, 30(5): 667—672.
- [6] 韩 旭,张岩丰,姚丁丁,等. 生物质气化过程中碱金属和碱土金属的析出特性研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(7): 792—798.
- [6] Han Xu, Zhang Yanfeng, Yao Dingding, et al. Releasing behavior of alkali and alkaline earth metals during biomass gasification [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(7): 792—798.
- [7] 开兴平,杨天华,孙 洋,等. 稻秆与煤混燃过程中碱金属迁移转化规律研究[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(8): 133—138.
- [7] Kai Xingping, Yang Tianhua, Sun Yang, et al. Study on migration mechanism of alkali metals during co-firing of rice straw and coal [J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(8): 133—138.
- [8] Jensen P A, Frandsen F J, Dam-Johansen K, et al. Experimental investigation of the transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during straw pyrolysis [J]. Energy & Fuels, 2000, 14(6): 1280—1285.
- [8] Jensen P A, Frandsen F J, Dam-Johansen K, et al. Experimental investigation of the transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during straw pyrolysis [J]. Energy & Fuels, 2000, 14(6): 1280—1285.
- [9] 伊晓路,刘贞先,郭东彦,等. 生物质颗粒度对燃烧特性影响[J]. 现代化工, 2006, 26(Sup2): 230—233.
- [9] Yi Xiaolu, Liu Zhenxian, Guo Dongyan, et al. Affection on combustion character of biomass particle size [J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26(Sup2): 230—233.
- [9] 唐秋霞. 含水率和颗粒直径对生物质粉阴燃过程影响的实验研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2012.
- [10] Tang Qiuxia. Experimental investigation on effects of moisture content and particle size on smoldering of biomass [D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2012.
- [10] Davidsson K O, And B J S, Pettersson J B C. Alkali emission from birchwood particles during rapid pyrolysis [J]. Energy & Fuels, 2002, 16(5): 1033—1039.
- [12] Kwong P C W, Chao C Y H, Wang J H, et al. Co-combustion performance of coal with rice husks and bamboo [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(35): 7462—7472.
- [13] Wigmans T, Haringa H, Moulijn J A. Nature, activity and stability of active sites during alkali metal carbonate-catalysed gasification reactions of coal char [J]. Fuel, 1983, 62(2): 185—189.
- [14] 张志昊. 生物质热转化过程中碱金属元素迁移的研究 [D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [14] Zhang Zhihao. Research on the transformation of alkali species during biomass thermal conversion [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014.
- [15] 陈安合,杨学民,林伟刚. 生物质燃烧过程中Cl及碱金属逸出的化学热力学平衡分析[J]. 过程工程学报, 2007, 7(5): 989—998.
- [15] Chen Anhe, Yang Xuemin, Lin Weigang, et al. Thermodynamic equilibrium analysis on release characteristics of chlorine and alkali metals during combustion of biomass residues [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(5): 989—998.
- [16] 杜胜磊,杨海平,钱柯贞,等. 生物质热解过程中碱

- 及碱土金属迁徙规律研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(26): 48—53.
- [16] Du Shenglei, Yang Haiping, Qian Kezhen, et al.

Releasing behavior of alkali and alkaline earth metals during biomass pyrolysis [J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(26): 48—53.

## EFFECT OF PARTICLE SIZE ON RELEASE OF CHLORINE, AAEMs IN BIOMASS COMBUSTION PROCESS

Ma Peiyong<sup>1</sup>, Xue Teng<sup>1</sup>, Xing Xianjun<sup>2</sup>, Pei Yu<sup>1</sup>, Shi Suwei<sup>1</sup>, Wang Yuqing<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Advanced Energy Technology and Equipment Research Institute, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** The effect of particle sizes on release of chlorine, alkali and alkaline earth metals (AAEMs) elements in the rice straw and corn stalks combustion process on fixed bed reactor at different temperatures was investigated. The experimental results show that with the decrease of biomass particle size, the releasing amount of potassium element gradually increases, but the release characteristics of K element are different for different biomass. The particle size has some effect on change of MgO and CaO contents in biomass ash, the change rule of MgO and CaO contents in ash is similar for the same biomass. The release amount of chlorine element increases with the decrease of particle size, and when the temperature is higher than 800 °C, the chlorine element is released completely. Under high temperature, the alkali and alkaline earth metal elements in the biomass particles with different sizes have different physical and chemical reactions, the resulting products are different.

**Keywords:** biomass combustion; particle size; AAEMs; chlorine element