

doi: 10.6041/j.issn.1000-1298.2016.03.023

生物质灰烧结熔融规律实验研究

赖喜锐^{1,2} 周肇秋¹ 刘华财¹ 黄艳琴¹ 阴秀丽¹ 吴创之¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 根据稻秆、玉米芯、棕榈壳、麦秆酶解残渣灰样烧结熔融实验, 分析了生物质烧结熔融温度的变化规律。结果表明: 灰分在受热烧结熔融过程中发生元素迁移和化学反应, KCl 在 800℃ 以上明显挥发, 部分 K、Na 元素与灰中的 SiO₂、Al₂O₃ 反应形成不易挥发的长石系化合物; 灰分中某种元素对烧结温度影响取决于其氧化物熔点、相关化学反应和共熔体的性质, 其中 Al、Ca、K、Na、S 元素使烧结温度降低, Mg、Fe、P 元素使烧结温度升高; Si 元素含量变化对灰渣烧结熔融温度影响较小。对于以 SiO₂ 为主要成分的生物质灰, 可以按照烧结温度约等于 0.9 倍软化温度估算。拟合得到由灰样中主要组分估算烧结温度的公式, 适用烧结温度范围为 950 ~ 1 200℃, R² 为 0.967, 偏差为 25.6℃。

关键词: 生物质灰; 烧结; 熔融; 线性拟合

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)03-0158-09

Experiment Study of Biomass Ash Sintering and Melting

Lai Xirui^{1,2} Zhou Zhaoqi¹ Liu Huacai¹ Huang Yanqin¹ Yin Xiuli¹ Wu Chuangzhi¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Release and reactions of elements in biomass ash of rice straw, corn cob, palm kernel shell and wheat straw enzymatic hydrolysis residue were investigated by experiments of biomass ash sintering and melting. The ash was considered to be sintering as the Mohs' scale of hardness was up to 3, which would block the burner or gasifier. The ash in this paper was prepared at 600℃, and put into the tubular furnace of 700 ~ 1 200℃ in order to evaluate the temperature of sintering and melting. The ash was put into the tubular furnace at the sintering temperature for 5 ~ 30 min, which showed the process of sintering. According to the analysis of ash by XRF and XRD, volatilization of KCl became obvious after 800℃. Parts of K and Na stayed in the ash, forming alkali feldspars in the reactions with SiO₂ and Al₂O₃. Volatilization of alkali metals would cause an increase of melting temperature in TG-DSC and fusion test, which is different from the character of coal ash. The method of evaluating the coal ash sintering temperature is unreliable for the ash of biomass. Different elements in the ash have different characteristics of melting and reactions, which decides the sintering temperature. The sintering temperature decreases with more Al, Ca, K, Na, S or less Mg, Fe, P, while the influence of Si is weak. As the main composition of biomass ash is SiO₂, the sintering temperature can be estimated to be 0.9 times of sintering temperature. Using the data of four kinds of biomass ash in the experiment, the linear regression fits for the sintering temperature against the mass percentage of ash components was obtained with R² of 0.967 and error of 25.6℃ for the sintering temperature range of 950 ~ 1 200℃.

Key words: biomass ash; sintering; melting; linear regression

收稿日期: 2015-09-29 修回日期: 2015-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51176194)和广东省战略新兴产业项目(2012A032300019)

作者简介: 赖喜锐(1985—), 男, 博士生, 主要从事生物质灰熔融特性研究, E-mail: laixr@ms.giec.ac.cn

通信作者: 周肇秋(1972—), 男, 高级工程师, 主要从事生物质能热利用研究, E-mail: zhouzq@ms.giec.ac.cn

引言

结渣是影响生物质气化炉运行的一个重要问题。烧结的灰渣可粘附在炉排和炉壁等位置,造成炉内排渣困难和炉壁损坏,导致停炉。预测和控制生物质结渣过程,对生物质气化技术的推广和运行有重要意义。

生物质灰是一种成分复杂的混合物,没有固定的熔点,高温下还能发生复杂的化学反应,灰熔点测量有一定难度。目前生物质灰结渣主要参考煤结渣预测方法,包括灰熔点测试、热重-差示扫描量热法(TG-DSC)分析、结渣性测定等。TG-DSC方法^[1]可以较好地反映灰样的熔融过程。结渣性测定方法将一定粒度的试样,经过一定的加热过程,冷却、称量和筛分后,从大于一定粒度的渣块质量算出结渣率,表示其结渣性,但测试结果重复性差^[2],且结果不能直接得出结渣温度。灰熔点测试^[3-5]通过拍摄灰锥变形过程来观测灰样的熔融过程,并根据灰锥形状采用变形温度、软化温度、半球温度、流动温度这

4个特征温度描述灰熔融特性。这些测试方法中生物质灰缓慢的升温过程伴随碱金属挥发^[6-7],质量减少,难以得出准确的熔融温度。

文献[8]认为硅比、白云石含量、灰含量、灰分中各种矿物含量等参数对煤灰熔点都有影响,并进行线性拟合得到灰熔点的计算公式,得到较好的结果,但部分参数没有明确的物理解释。

生物质灰结渣温度主要由灰样的成分决定^[9]。本文通过分析生物质灰在高温下随温度和加热时间变化而发生失重、形貌改变、元素含量变化的过程,根据灰样的成分探索一种较方便准确的预测方法,拟合得到一定条件下灰样烧结和熔融的经验公式,解释其物理意义,并分析生物质灰渣的结渣过程和影响因素。

1 实验方法

1.1 实验原料

实验原料为稻秆、玉米芯、棕榈壳和麦秆酶解残渣(以下简称残渣),其成分见表1。

表1 生物质原料的元素分析和灰成分分析(干基)

Tab.1 Ultimate analysis and ash compositions of biomass (dry)

生物质 类型	元素分析(质量分数)					灰成分(质量分数)												%
	C	H	O*	N	S	灰分	Al ₂ O ₃	CaO	Cl	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂		
稻秆	40.38	5.77	45.76	0.38	0.10	7.61	0.07	0.69	0.11	0.03	1.79	0.89	0.35	0.33	0.36	2.97		
玉米芯	44.56	5.96	45.70	0.76	未检出	3.05	0.08	0.27	0.08	0.06	1.84	0.26	未检出	未检出	0.05	0.41		
棕榈壳	46.41	5.47	40.72	0.04	0.46	6.90	0.62	1.84	0.00	0.32	0.46	0.84	0.26	0.26	0.09	2.13		
残渣	41.24	5.82	25.07	2.73	未检出	25.14	2.50	2.48	0.27	1.06	2.18	4.05	0.63	1.53	0.53	8.44		

* O元素含量由差减法计算。

1.2 实验步骤

实验主要在高温管式炉中完成,采用刚玉管为炉体,加热元件为硅碳棒,最高可控温度为1300℃。

(1) 各种原料在600℃空气气氛条件下于马弗炉内分别灼烧制取生物质灰样。

(2) 将装有4g生物质灰的瓷舟迅速放入加热至700~1200℃(间隔100℃)的管式炉内,恒温2h后取出,测量剩余生物质灰的质量和硬度,观察其形貌变化,用X射线荧光分析(X-ray fluorescence, XRF)方法检测其中无机元素含量变化,用X射线衍射相分析(Phase analysis of xray diffraction, XRD)方法检测灰样在加热过程中随温度的物相变化,判断灰样的烧结温度。

(3) 将装有4g生物质灰的瓷舟迅速放入加热至烧结温度的管式炉内,经过一定时间(5、10、15、20、30 min)后取出,测量剩余生物质灰的质量和硬度,观察其形貌变化,用XRF检测其中无机元素含量变化,用XRD检测灰样的物相变化。

(4) 通过TG-DSC分析灰样的烧结熔融过程。样品质量为4mg,升温速率为30℃/min,气氛为N₂。在空气气氛下根据文献[3]进行灰熔点测试,并与上述实验结果比较。

1.3 分析方法

采用莫氏硬度(以下简称硬度)比较烧结产物强度。常见物质及对应莫氏硬度为:滑石1;石膏、指甲2;方解石、铜币3;萤石、铁钉4;磷灰石、玻璃5。马弗炉内制得灰样硬度为1~1.5,高温烧结后硬度增加,硬度达到3以上时可明显堵塞炉排,以此作为判断灰渣烧结的依据。

然后按照矿物分析方法把样品研磨至160~200目^[10],进行物相结构和元素成分分析,采用AxiosmAX-Petro X射线荧光光谱仪分析矿物元素成分,X'Pert Pro MPD X射线衍射分析灰渣物相结构。利用LINSEIS TGA-PT 1600型综合热分析仪得到灰样的TG-DSC曲线。灰熔点测试使用HR-4A型微机灰熔点测定仪。

2 实验结果分析

2.1 温度对结渣过程的影响

2.1.1 600~1200℃灰渣的形貌变化

灰样加热后形貌照片及其硬度如图1,可以观察得出其烧结温度和熔融温度。

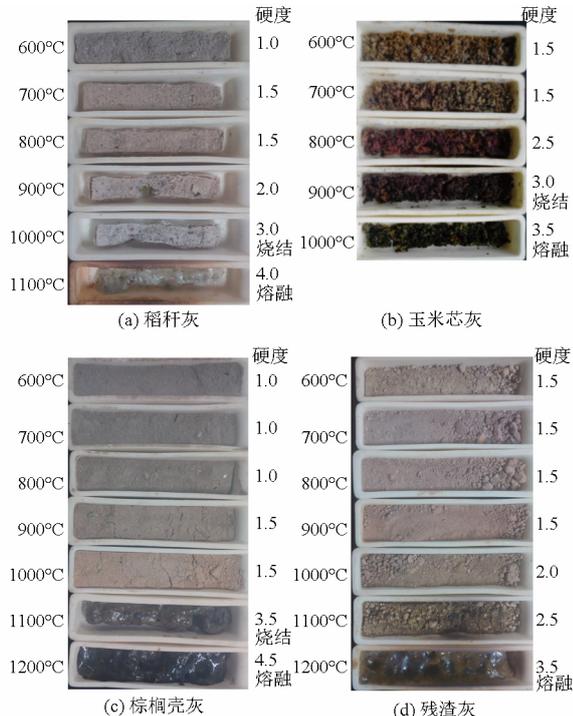


图1 600~1200℃加热后灰样形貌和硬度

Fig.1 Pictures and hardness of ash heated at 600~1200°C

稻秆灰样在600~1100℃下恒温2h后所得灰样如图1a所示。600℃下灰分为灰黑色;700~900℃灰样出现暗红色并发生收缩,但强度很低;1000℃灰样呈白色,灰样硬度达到3,已开始烧结;1100℃稻秆灰样熔融,冷却后呈青白色陶瓷状。烧结温度为1000℃。

玉米芯灰样600~1000℃下恒温2h后所得灰样如图1b所示。600℃玉米芯灰样为黄色,700℃时灰样稍微减量,但未发生烧结;800℃灰样呈紫红色,开始发生轻微烧结;900℃加热后灰样呈紫黑色,硬度达到3;1000℃后灰样呈黑色和黄绿色,经历了完全熔融的过程。灰样烧结温度约为825℃。

棕榈壳灰样600~1200℃下恒温2h后所得灰样如图1c所示。600℃棕榈壳灰样为灰色细粉末,600~1000℃由灰色转变为褐色,1100℃烧结成硬块,表面光滑,表明该灰样已部分熔融;1200℃完全熔融,冷却后呈黑色玻璃状。烧结温度约为1050℃。

残渣灰样600~1200℃下恒温2h后所得灰样如图1d所示。600~800℃轻微变色,由淡黄色变为

淡红色,质量无明显变化;900℃以上开始质量减少,1100℃开始发生烧结,1200℃完全熔融。烧结温度约为1150℃。

2.1.2 2600~1100℃灰渣的元素成分变化

XRF测得元素约20种,其中主要为表2中列出的Al、Ca、Cl、Fe、K、Mg、Na、P、S、Si,占灰渣中总元素的94%以上。以600℃的生物质灰为基准,加热后部分元素挥发,质量减少。由于多种元素间的相互干扰,其中部分数据可能存在一定偏差,例如CaO对Cl的谱线强度有增强作用^[11],S元素测量结果与其价态有关^[12-13]。

稻秆灰主要元素为Si,其次为K、Ca、Na、Mg、Al等元素,其中K、Mg元素含量基本随温度升高逐渐降低;玉米芯灰主要元素为K、Si,其次为Mg、Ca,其中K、Mg元素含量随温度升高明显降低;棕榈壳灰中主要元素为Si、Ca,其次为Al、Mg、Fe、K等元素,其中K元素含量基本随温度升高逐渐降低;残渣灰中主要元素为Si,其次为Mg、Ca、Al、K、Fe等,800℃以下灰样质量基本无变化,900℃以上K、Mg、Cl、S等元素发生少量挥发。

2.1.3 600~1100℃灰渣的XRD物相分析

XRD分析结果如图2所示,主要矿物为石英、KCl、K₂SO₄、方石英等,文献[4-5,14-16]指出生物质灰渣在高温下会发生复杂的化学反应,其中部分反应如表3。由于灰分为复杂混合物,各物相的XRD峰互相叠加,一些含量较低的矿物不太明显,灰分中含有的其他矿物可能还包括Mg₂P₂O₇、AlPO₄、Fe₂O₃等。

由图2可以看出各温度XRD图中最明显的变化为SiO₂的转变。晶态SiO₂有多种变体,它们可分为3个系列,即石英、鳞石英和方石英系列。高温下发生了石英(2θ=26.4°)转化为方石英(2θ=21.8°)的反应(稻秆800℃,棕榈壳1000℃,残渣1000℃),温度越高方石英含量越高。

600~1100℃的稻秆XRD的测试结果中石英峰强度由约3000降至1500,低温方石英峰强度由1500升至3000以上,其中900℃时达到6000左右。表明高温下发生了石英-方石英转变,温度越高方石英含量越高。棕榈壳和残渣灰样也有类似现象。文献[17-18]指出硅藻土中的石英在900~1300℃时可以通过与其他元素反应的亚稳态过程转变成方石英,低于一般的石英转变温度,可能灰分中发生了类似的反应。低温方石英呈白或乳白色,玻璃光泽,与图1照片一致。

除SiO₂外,由于组成元素不同,这4种灰渣在高温下形成了不同的矿物体系。

表 2 600 ~ 1 100℃加热后灰样元素质量分数

Tab.2 Mass percentage of elements of ash heated at 600 ~ 1 100℃

灰种类	温度/℃	Al ₂ O ₃	CaO	Cl	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	其余	总计
稻秆灰	600	3.02	6.80	0.58	1.57	7.94	6.20	5.14	2.41	1.23	62.98	2.13	100
	700	3.54	6.55	0.28	1.67	7.89	5.53	5.67	2.17	1.26	57.94	2.39	94.89
	800	4.03	6.94	0.10	1.80	6.94	5.56	7.13	2.13	1.40	56.23	2.91	95.17
	900	3.62	7.06	0.03	2.02	6.85	5.43	5.08	2.25	1.34	58.01	4.16	95.87
	1 000	3.42	7.12	0.03	1.84	6.32	4.75	4.50	2.30	0.17	59.54	3.34	93.33
	1 100	3.96	6.43	0.03	1.92	5.92	5.06	4.81	2.27	0.14	60.79	2.93	94.27
玉米芯灰	600	5.34	9.77	2.69	1.71	40.16	10.54	2.04	4.58	2.64	19.51	3.06	100
	700	4.33	5.26	1.90	1.44	39.67	10.26	1.47	4.62	1.83	20.59	1.00	90.91
	800	3.60	6.19	1.75	1.73	37.01	7.37		3.60	1.63	16.27	1.14	80.30
	900	3.54	6.20	1.64	1.49	31.16	4.63	1.80	3.52	1.88	16.55	2.99	73.61
	1 000	4.70	6.09	0.73	2.33	28.32	5.36	1.66	2.35	0.90	20.49	2.97	74.25
	棕榈壳灰	600	10.81	24.42	0.06	5.82	3.79	8.16		3.06	1.68	40.77	1.43
700		10.30	22.74	0.10	5.19	3.14	8.95	1.18	2.99	1.71	40.07	1.13	97.5
800		10.67	24.57	0.09	5.73	2.98	9.25		3.15	1.95	41.96	1.37	97.81
900		9.89	23.44	0.04	5.55	2.74	8.28		3.23	1.35	40.18	1.25	95.95
1 000		9.26	22.21	0.03	5.25	2.38	8.01	1.26	3.25	0.99	38.39	1.12	92.17
1 100		11.55	19.44	0.08	8.47	6.41	5.61	2.38	1.67	0.64	38.78	1.58	96.60
残渣灰	600	9.96	9.85	1.06	4.21	8.67	16.12	2.49	6.08	2.11	33.58	5.88	100
	700	10.90	10.59	0.10	4.65	8.81	16.54	2.96	6.34	2.41	35.76	0.96	100
	800	9.86	13.22	1.09	5.70	13.05	17.46	3.76	5.11	1.76	27.88	1.11	100
	900	9.45	12.94	1.54	5.68	13.80	17.02	2.79	4.91	1.82	27.45	1.15	98.55
	1 000	9.88	9.77	1.05	4.18	8.60	15.99	2.47	6.03	2.09	33.31	5.84	99.21
	1 100	11.05	10.25	0.03	5.77	7.15	12.16	3.26	5.66	0.06	33.06	1.32	89.77

注: 以 600℃ 的 4 g 灰样为基准折算。

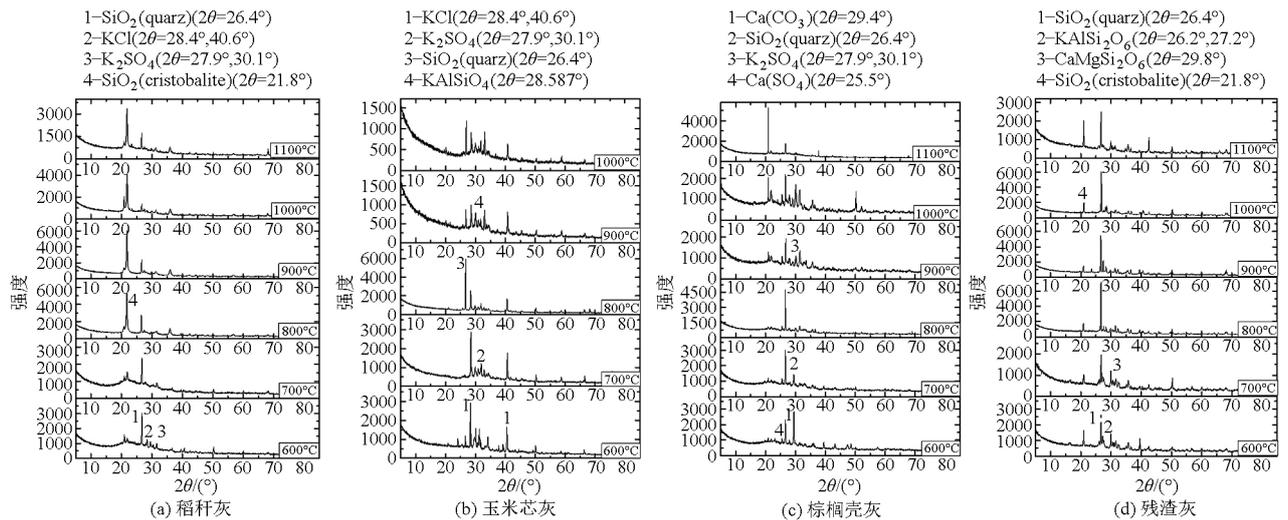


图 2 600 ~ 1 100℃灰渣的 XRD 谱图

Fig.2 XRD of ash heated at 600 ~ 1 100℃

稻秆灰样中 K 含量较高,在 600 ~ 700℃ XRD 谱图中有明显的 KCl 和 K₂SO₄峰,800℃灰样中这对应峰已明显减小,与 XRF 结果中 K 元素含量减少规律一致。

玉米芯灰主要成分为 KCl、K₂SO₄、SiO₂,900℃时 KCl 峰强度明显减弱,逐渐转化为 KAlSiO₄。

棕榈壳灰中主要物相为 CaCO₃、SiO₂、K₂SO₄、CaSO₄等,另含有硅铝酸盐如 NaAlSi₃O₈、Ca₂Al₂SiO₇

等。其中 600 ~ 800℃发生 CaCO₃ + SiO₂ → CaSiO₃ + CO₂等化学反应,方解石转化为硅灰石。900℃以上开始出现低温方石英的峰,表明发生了石英-方石英转化。

残渣灰主要含石英(SiO₂)、长石(KAlSi₂O₆)、辉石(CaMgSi₂O₆)等,变化较小,除 1 000℃以上发生石英-方石英转化,其他变化在 XRD 谱图上不明显。

表3 生物质灰渣在高温下发生的一些化学反应

Tab.3 Reactions of biomass ash at high temperature

元素	反应	文献序号
K-Si-Al	$2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	[4, 14]
	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{HCl}$	
	$2\text{KCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2 +$ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{HCl}$	[15]
Ca-Si	$\text{SiO}_2 + 2\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$	[4]
	$\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$	[4]
Ca-Si-Mg	$2\text{CaSi}_2 + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaSiO}_3 + 2\text{SiO}_2$	[15]
	$2\text{CaSiO}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	[15]
Ca-Si-Al	$\text{CaSiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow$	[15]
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{SiO}_2$	
	$\text{CaSiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow$	[15]
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{SiO}_2$	

2.2 烧结温度下加热时间对结渣过程的影响

2.2.1 灰渣的结渣形貌随加热时间的变化

灰样直接放入加热到烧结温度的管式炉中,图3通过时间变化反映了3种灰样的烧结过程,图3b从上到下依次为10、20、30 min,其余各图从上

到下为5、10、15 min。灰渣的烧结受到传热和传质过程的限制,需要建立一个缓慢的过程。稻秆灰1000℃下加热5 min后发生收缩,强度仍较低,15 min后基本烧结。玉米芯灰900℃下加热挥发,10、20 min样品明显出现孔洞,30 min后明显收缩,发生烧结。棕榈壳灰1050℃下随加热时间逐步烧结,15 min后表面基本熔融,形成黑色玻璃状物质。残渣灰1150℃下加热5 min变化不大;10 min后明显发生烧结,强度变大;15 min后完全烧结。

2.2.2 烧结温度下加热时间对灰渣元素成分影响

灰样直接放入加热到烧结温度的管式炉中,总质量随时间逐渐下降,其元素含量变化规律如表4所示。玉米芯加热后质量大幅降低,K、Cl元素大量挥发,其他元素变化较小。稻秆、棕榈壳、残渣灰中Si、Al、Fe元素质量变化不大;K、Cl元素质量降低,以KCl形式挥发;Na元素变化很小,可能生成了难以挥发的长石系化合物;Ca、P、S元素含量在加热15 min后有所降低,可能是形成一些化合物,对XRF测试结果形成干扰^[11]。

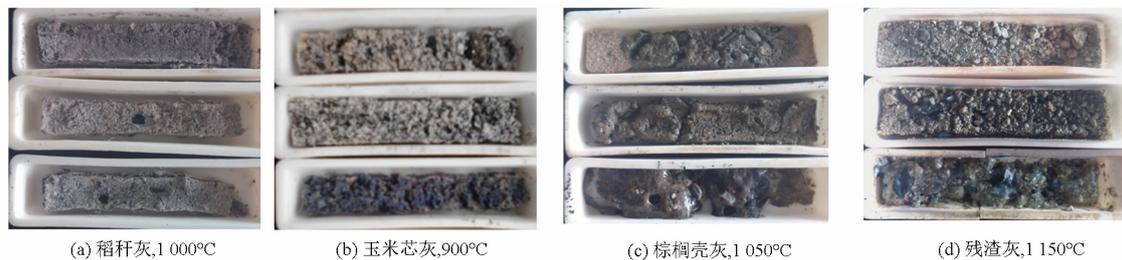


图3 烧结温度下加热过程灰样形貌变化

Fig.3 Ash heated at sintering temperature

表4 灰样在烧结温度下加热一定时间后的元素质量分数

Tab.4 Percentage of elements of ash heated at sintering temperature

灰种类	加热时间/min	Al ₂ O ₃	CaO	Cl	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	其余	总计
稻秆灰 1000℃	0	3.02	6.80	0.58	1.57	7.94	6.20	5.14	2.41	1.23	62.98	2.13	100
	5	3.50	6.63	0.51	1.66	8.01	5.92	5.83	2.18	1.22	60.64	2.48	98.58
	10	3.91	7.20	0.18	2.09	7.43	5.01	5.81	2.36	1.43	56.86	2.77	95.04
	15	3.89	7.03	0.05	2.11	6.62	4.28	5.84	2.36	0.54	58.29	2.84	93.85
玉米芯灰 900℃	0	2.45	5.81	4.27	1.90	60.30	6.47		4.10	0.83	12.84	1.03	100
	10	2.22	6.15	2.18	1.72	42.83	6.34		4.39	1.36	12.02	0.83	80.04
	20	2.25	5.25	2.11	1.41	38.82	5.96		4.17	1.14	13.3	0.79	75.2
棕榈壳灰 1050℃	0	2.63	3.60	2.12	1.19	34.17	6.43		4.77	1.01	15.21	0.52	71.65
	5	10.81	24.42	0.06	5.82	3.79	8.16		3.06	1.68	40.77	1.43	100
	10	9.11	22.71	0.05	5.37	2.57	7.61	2.85	3.11	1.53	39.84	1.20	95.96
残渣灰 1150℃	5	8.76	24.84	0.06	5.20	2.39	7.69	2.22	3.20	1.33	38.84	1.03	95.55
	10	11.62	13.60	0.04	7.31	4.04	4.48	3.32	1.98	0.71	44.43	1.16	92.69
	15	9.96	9.85	1.06	4.21	8.67	16.12	2.49	6.08	2.11	33.58	5.88	100.00
残渣灰 1150℃	5	10.17	11.36	0.81	6.91	9.34	13.00	2.38	6.38	2.66	33.31	1.32	97.64
	10	10.06	10.86	0.41	6.30	7.30	12.23	2.01	6.18	1.47	32.86	1.26	90.92
	15	10.56	7.92	0.16	6.40	6.55	7.60	2.46	3.43	1.01	41.59	1.50	89.17

注:以600℃的4g灰样为基准折算。

2.2.3 加热时间对灰渣 XRD 物相变化影响

图 4 为 3 种灰样随加热时间变化的 XRD 谱图。稻秆灰在 1 000℃ 下前 5 min 无明显变化, 5 ~ 10 min 方石英峰大幅升高, 明显发生石英转变。棕榈壳

1 050℃ 下 5 min 即发生石英转变, 同时发生与 Ca 相关的一系列反应, 生成 CaSO₄ 等物质。残渣加热过程 XRD 谱图变化不大, 主要是由于 1 150℃ 已达到混合物相的熔融温度而发生烧结。

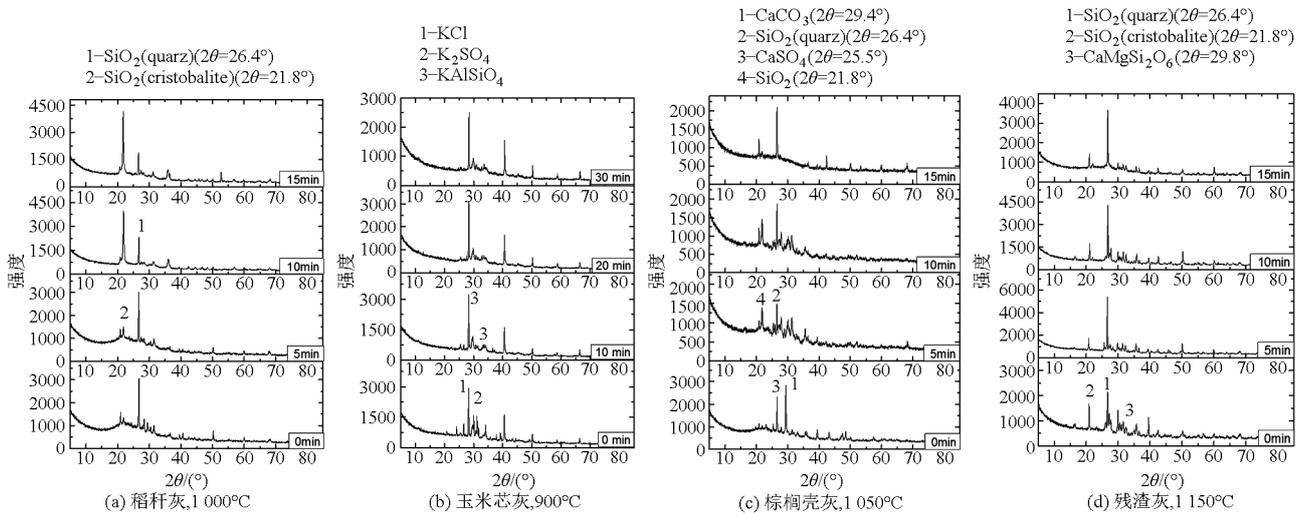


图 4 烧结温度下加热不同时间的灰样 XRD 谱图

Fig. 4 XRD of ash heated at sintering temperature

2.2.4 灰熔融过程 TG-DSC 分析

4 种原料灰的 TG-DSC 结果如图 5 所示。4 种原料灰样质量随温度升高逐渐减少, 1 300℃ 时稻秆灰、玉米芯灰、棕榈壳灰、残渣灰失重分别达到 15%、40%、9%、15%。图 5b 为样品灰吸收的热量与温度的对应关系, 谱图中吸热为正, 主要为灰分挥发、烧结和熔融等相变过程热量, 除去挥发的部分, 灰样大量吸热的起点即为烧结起始温度。稻秆灰在 700 ~ 1 000℃ 出现较大幅度的失重和吸热, 主要为 K、Na 元素的挥发^[6], 但未发生熔融。因此稻秆灰、玉米芯灰、棕榈壳灰、残渣灰开始熔融的温度分别为

1 115℃、875℃、1 125℃、1 160℃, 比 2.1.1 节观察得到的熔融温度高。2.1.1 节中灰样被迅速推入管式炉中, 灰样升温时间很短, 减少了 K、Na 等碱金属元素的挥发, 因此熔融温度更低, 更接近灰渣的实际熔点。

2.3 根据灰渣成分估算结渣温度

2.3.1 结渣指数和结渣温度

表 5 中 DT、ST、HT、FT 分别为灰熔点测试的变形、软化、半球、流动温度, 高于实际烧结温度。结渣指数包括碱酸比 $R_{b/a}$ 、硅铝比 G 、硅比、铁钙比等, 由煤的结渣分析引入, 计算结果如表 5 所示。

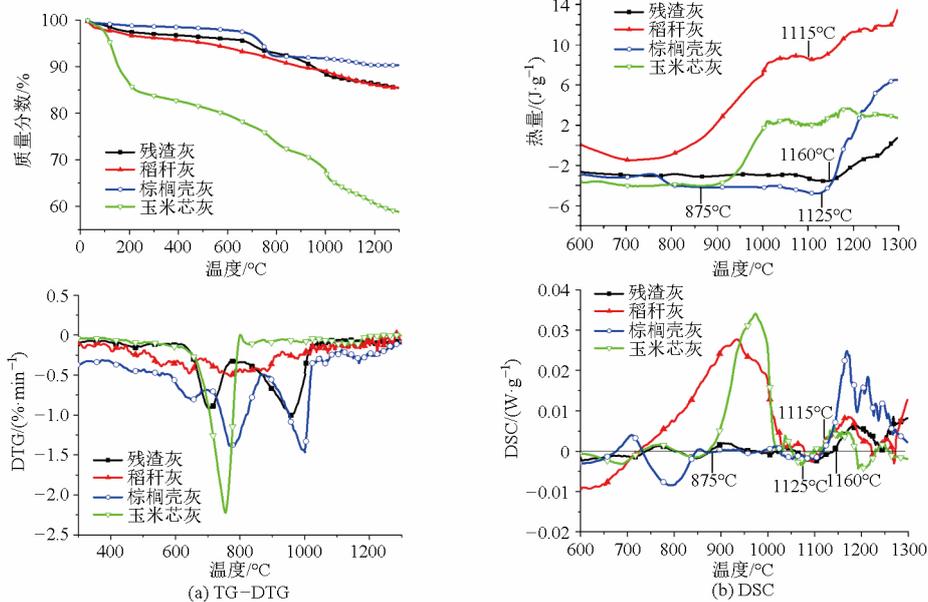


图 5 灰样 TG-DSC 曲线

Fig. 5 TG-DSC of biomass ash

表5 灰样烧结温度与预测参数

Tab. 5 Ash sintering temperature and predictive parameters of melting

灰种类	特征温度/°C				结渣指数				
	DT	ST	HT	FT	烧结温度	$R_{b/a}$	硅铝比	G	铁钙比
稻秆灰	1 070	1 140	1 203	1 290	1 000	0.43	20.83	0.81	0.23
玉米芯灰	980	990	1 020	1 090	825	2.58	3.65	0.47	0.18
棕榈壳灰	1 140	1 170	1 220	1 260	1 050	0.99	3.77	0.51	0.24
残渣灰	1 160	1 200	1 220	1 280	1 150	1.16	3.80	0.53	0.43

(1) 碱酸比^[19]

酸性氧化物一般具有较高的熔点,碱性氧化物构成的矿物质多属于低熔点化合物,故这2种氧化物的比值可反映燃料中的原生的及燃烧生成的低熔点盐类含量。碱酸比定义为:碱性氧化物(Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 和 Na_2O)与酸性氧化物(SiO_2 、 TiO_2 和 Al_2O_3)的质量的比值。其表达式为

$$R_{b/a} = \frac{w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + w_{\text{CaO}} + w_{\text{MgO}} + w_{\text{K}_2\text{O}} + w_{\text{Na}_2\text{O}}}{w_{\text{SiO}_2} + w_{\text{TiO}_2} + w_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

其中 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 为 Fe_2O_3 的质量分数,依此类推,下同。

随着 $R_{b/a}$ 增大,灰熔点的变化曲线呈抛物线状,对于煤而言,当 $R_{b/a}$ 约为 0.75 时,灰熔点为最小值,积灰结渣的可能性最大;而对于生物质而言,对应于最小灰熔点的 $R_{b/a}$ 小一些。

(2) 硅铝比^[19]

硅铝比为 SiO_2 与 Al_2O_3 的质量比,即 $w_{\text{SiO}_2}/w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。该方法认为 K_2O 是影响生物质灰熔点的主要因素,硅氧化物易与碱性氧化物结合生成熔点较低的硅盐。酸性氧化物 Al_2O_3 能提高共熔体的熔融温度,从而提高灰熔点。生物质灰中, Al_2O_3 含量要比 SiO_2 含量少很多,使得生物质灰的硅铝比偏高。由于相互作用较复杂,一般很难得出分级的数值范围。硅铝比的大致判别界限:硅铝比小于 1.87 时属轻微结渣;硅铝比在 1.87 ~ 2.65 之间属中等结渣;硅铝比大于 2.65 时属严重结渣。

(3) 硅比^[20]

硅比 G 的表达式为

$$G = \frac{w_{\text{SiO}_2}}{w_{\text{SiO}_2} + w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + w_{\text{CaO}} + w_{\text{MgO}}}$$

参考值为当 $G > 0.65$ 、 $R_{b/a} < 0.5$ 时不容易结渣;当 $G < 0.65$ 、 $R_{b/a} > 0.5$ 时容易结渣。

(4) 铁钙比^[21]

铁钙比为 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/w_{\text{CaO}}$,参考值为铁钙比在 0.3 以下轻微结渣,0.3 ~ 3.0 中度结渣,3.0 以上严重结渣。

对照表 4 的数据发现以上经验规律并不适用。由于煤和生物质成分不同,烧结过程考虑的反应和物质熔点不同,气化炉结构和运行温度等条件也有

很大区别,因此由煤分析引入的结渣指数跟生物质烧结温度没有明显关系。

Tammann 等^[22]指出烧结发生的温度 T_s 为物质发生显著扩散的温度,一般远低于熔融温度 T_m ,对于硅酸盐, $T_s \approx (0.8 \sim 0.9) T_m$,对于表 5 的实验数据, T_s 约为 0.9 倍 ST。

2.3.2 结渣成分-温度拟合

实验所用的几种生物质灰样主要成分均为 SiO_2 ,高温下主要形成石英和长石系化合物。 SiO_2 熔点为 1750°C ,钾长石熔点为 $(1150 \pm 20)^\circ\text{C}$,混入 K、Na、Ca 等元素使熔点发生改变,可以降低至 1000°C 左右。生物质灰熔融时多种元素形成共熔体,作为熔融灰渣的中溶剂;溶质为未参与形成共熔体的元素。由稀溶液的性质有 $(\partial \ln w_i / \partial \ln T)_p = \Delta H_m / (RT^2)$ 。对于少量的某种灰渣成分 i ,在一定温度范围内 $\partial \ln w_i / \partial T_i = k_i$,其中 k_i 为与该成分相关的常数, w_i 为成分 i 的质量分数。温度变化不大时近似有 $\Delta T = k_i w_i$,即元素含量会影响灰熔融温度,影响的大小与元素含量成正比。

因此 $T = T_0 + \sum \Delta T_i = T_0 + \sum k_i w_i$,其中 T_0 为常数。即熔融温度可以看作符合线性回归模型。拟合过程主要考虑灰渣中含量较多的元素,即 Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、P、S、Si。Cl 元素在结渣中含量较低,在生物质灰中主要起影响元素迁移的作用,不参与结渣过程。

对于同种生物质,若经过不同温度加热后元素成分只发生少量变化,则烧结温度变化不大,可近似认为烧结温度相同。

由表 2、表 4 和表 5 数据归一化后拟合得到线性回归模型的参数,列于表 6。

由此可以得到由灰样中主要组分估算烧结温度的公式 $T_s = 1104.21 - 4.96w_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 5.74w_{\text{CaO}} + 22.26w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 7.02w_{\text{K}_2\text{O}} + 9.42w_{\text{MgO}} - 5.40w_{\text{Na}_2\text{O}} + 2.01w_{\text{P}_2\text{O}_5} - 2.84w_{\text{SO}_3} - 0.96w_{\text{SiO}_2}$,适用烧结温度范围为 $950 \sim 1200^\circ\text{C}$, R^2 为 0.967,偏差为 25.6°C 。

拟合结果中各项系数反映了对应元素对灰渣烧结熔融温度的影响程度。拟合结果各项系数正负号基本一致,表明大多数元素对这些温度升降的贡献

一致。这说明灰样的烧结、软化和变形过程对应 T_s 、DT、ST 参数, 主要取决于其中的化学反应、晶相转变和振动扩散过程, 与代表熔融的 HT、FT 影响因素有所区别。烧结温度主要参考 T_s 、DT、ST 参数。

SiO_2 项系数较小, 表明 SiO_2 作为生物质灰的主要成分, 在共熔体中作用与溶剂类似, 其含量变化对于灰渣烧结熔融温度影响较小, 生物质灰渣熔融温度应主要考虑其他元素含量。

灰渣中的重要成分钾长石 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) 熔点为 $(1150 \pm 20)^\circ\text{C}$, 与 $T_{0,s}$ (拟合公式的常数项) 接近, 同时生物质灰中 SiO_2 含量通常很高, 可以认为这几种生物质灰熔点以钾长石为基准, 其余元素

掺杂使烧结温度发生变化, 其中 Al、Ca、K、Na、S 使烧结温度降低; Mg、Fe、P 元素使烧结温度升高; 灰分中一般含有过量的 Si 元素, 因此 Si 元素含量变化对灰渣烧结熔融温度影响不大。Al、Ca、Si 元素并非单纯提高灰熔点, 在含量较低时, 它们极易与碱金属元素形成共熔体, 降低灰熔点^[9]。

拟合结果中实际烧结温度 T_s 的 R^2 为 0.967, 线性度较好, 偏差为 25.6°C , 比照实验结果, 在 $950 \sim 1200^\circ\text{C}$ 范围内有较高的可靠性。对于灰熔点测试结果, ST 线性度相对较好, 在不便测量灰样各元素含量时, 也可以按照 T_s 约为 0.9 倍 ST 估算烧结温度。

表6 线性回归拟合的各项系数

Tab. 6 Fitting of sintering and melting temperatures

	参数范围	T_s	DT	ST	HT	FT
$T_0/^\circ\text{C}$	825 ~ 1150	1104.21	1117.15	1188.41	1231.58	1318.75
Al_2O_3	2.7 ~ 15.1	-4.96	-1.89	-6.35	-9.52	-11.55
CaO	4.9 ~ 31.3	-5.74	-1.16	-2.16	-0.86	-2.18
Fe_2O_3	1.6 ~ 9.5	22.26	12.22	15.06	15.07	14.77
K_2O	2.8 ~ 53.5	-7.02	-3.72	-4.83	-4.94	-5.02
MgO	5.1 ~ 17.5	9.42	4.18	5.23	4.30	4.75
Na_2O	1.2 ~ 7.5	-5.40	-3.37	-2.72	-1.70	-0.83
P_2O_5	1.7 ~ 8.6	2.01	1.50	0.69	-0.07	-0.79
SO_3	0.1 ~ 2.7	-2.84	-1.66	-2.52	-3.09	-3.19
SiO_2	15.0 ~ 64.5	-0.96	-0.55	-0.24	0.16	0.36
偏差/ $^\circ\text{C}$		25.60	11.08	13.19	11.65	11.84
R^2		0.967	0.983	0.981	0.987	0.985
95.0% 置信区间		914.14 ~ 1294.28	1034.89 ~ 1199.41	1090.45 ~ 1286.36	1145.08 ~ 1318.07	1230.84 ~ 1406.66

3 结论

(1) 根据稻秆、玉米芯、棕榈壳、酶解残渣灰样烧结熔融实验, 拟合得到由灰样中主要组分估算烧结温度的公式 $T_s = 1104.21 - 4.96w_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 5.74w_{\text{CaO}} + 22.26w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 7.02w_{\text{K}_2\text{O}} + 9.42w_{\text{MgO}} - 5.40w_{\text{Na}_2\text{O}} + 2.01w_{\text{P}_2\text{O}_5} - 2.84w_{\text{SO}_3} - 0.96w_{\text{SiO}_2}$, 适用烧结温度范围为 $950 \sim 1200^\circ\text{C}$, R^2 为 0.967, 偏差为 25.6°C 。

(2) 灰分中某种元素对烧结温度升高降低的影响不但取决于其氧化物熔点, 还取决于该元素与其他成分间的反应和共熔体的性质。其中 Al、Ca、K、Na、S 元素使烧结温度降低; Mg、Fe、P 元素使烧结温

度升高; Si 元素含量变化对灰渣烧结熔融温度影响较小。对于以 SiO_2 为主要成分的生物质灰, 可以按照 T_s 约为 0.9 倍 ST 估算烧结温度。

(3) 稻秆、玉米芯、棕榈壳、酶解残渣的灰分在加热过程中灰发生元素迁移和化学反应, KCl 在 800°C 以上明显挥发, 部分 K、Na 元素与灰中的 SiO_2 、 Al_2O_3 反应形成不易挥发的长石系化合物。

(4) 生物质结渣过程, 除相变外还伴随大量的灰化学反应, 主要为石英转变、长石系矿物反应等, 与煤结渣过程有所区别, 因此引自煤的结渣指数方法对其灰熔融判据不太适用。

参 考 文 献

- 赵永椿, 张军营, 邵新宇, 等. 煤中矿物质定量灰熔融热分析方法[J]. 科学通报, 2010, 55(8): 728-732. ZHAO Y C, ZHANG J Y, SHAO X Y, et al. A new method for ash melting thermo-analysis based on mineral quantity[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(8): 728-732. (in Chinese)
- 江树明. 关于煤灰结渣性测定的初见[J]. 煤炭分析及利用, 1990, 4(4): 36-37.
- GB/T 219—2008 煤灰熔融性的测定方法[S]. 2008.
- NIU Y, TAN H, WANG X, et al. Study on fusion characteristics of biomass ash[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(23): 9373-

- 9381.
- 5 Du S, Yang H, Qian K, et al. Fusion and transformation properties of the inorganic components in biomass ash [J]. *Fuel*, 2014, 117, Part B: 1281 – 1287.
- 6 李黎. 碱金属对生物质燃烧过程中结渣特性影响的研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2011.
LI L. Study of the impact of alkali on slagging during biomass gasification [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2011. (in Chinese)
- 7 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.
QIN J G, YU C J, NIE H, et al. Analysis of deviation in biomass ash composition [J]. *Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering*, 2009, 29(8): 97 – 102. (in Chinese)
- 8 ÖZBAYOĞLU G, EVREN ÖZBAYOĞLU M. A new approach for the prediction of ash fusion temperatures: a case study using turkish lignites [J]. *Fuel*, 2006, 85(4): 545 – 552.
- 9 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.
ZHANG Hao. Research of biomass slagging characteristics based on ash composition [D]. Jinan: Shandong University, 2010. (in Chinese)
- 10 李连仲. 岩石矿物分析 [M]. 北京: 地质出版社, 1991: 14.
- 11 陈静 高志军 陈冲科 等. X 射线荧光光谱法分析地质样品的应用技巧 [J]. *岩矿测试*, 2015, 34(1): 91 – 98.
CHEN J, GAO Z J, CHEN C K, et al. Application skills on determination of geological sample by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(1): 91 – 98. (in Chinese)
- 12 李国会. X 射线荧光光谱分析中不同价态硫对测定硫的影响及地质试样中全硫的测定 [J]. *岩矿测试*, 1994, 13(4): 264 – 268.
LI G H. Determination of sulfur in geological samples by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1994, 13(4): 264 – 268. (in Chinese)
- 13 白向飞. 中国煤中微量元素分布赋存特征及其迁移规律试验研究 [D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2003.
BAI X F. The distribution, mode of occurrence and volatility of trace elements in coals of China [D]. Beijing: China Coal Research Institute, 2003. (in Chinese)
- 14 KNUDSEN J N, JENSEN P A, DAM-JOHANSEN K. Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass [J]. *Energy Fuels*, 2004, 18(5): 1385 – 1399.
- 15 NIU Y, DU W, TAN H, et al. Further study on biomass ash characteristics at elevated ashing temperatures: the evolution of K, Cl, S and the ash fusion characteristics [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 129: 642 – 645.
- 16 ZAJACZ Z. The effect of melt composition on the partitioning of oxidized sulfur between silicate melts and magmatic volatiles [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 158: 223 – 244.
- 17 肖万生 陈晋阳 彭文世 等. 方石英的亚稳态形成机制探讨 [J]. *矿物岩石*, 2003, 23(4): 5 – 10.
XIAO W S, CHEN J Y, PENG W S, et al. Discussion on metastable formation of mechanism of cristobalite [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2003, 23(4): 5 – 10. (in Chinese)
- 18 ZHANG X, LIU X, MENG G. Sintering kinetics of porous ceramics from natural diatomite [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(7): 1826 – 1830.
- 19 叶贻杰. 生物质灰特性及其结渣机理的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- 20 艾静 秦裕坤 朱群益. 国内外煤灰结渣判别指数的探讨 [J]. *电站系统工程*, 1994, 10(2): 1 – 18.
AI J, QIN Y K, ZHU Q Y. Investigation on assessing slagging index of coal ash both at home and abroad [J]. *Power System Engineering*, 1994, 10(2): 1 – 18. (in Chinese)
- 21 阮芮彬 龙兵 刘志强 等. 生物质灰结渣判别指数研究 [J]. *热能动力工程*, 2013, 28(6): 650 – 654, 666.
YUAN R B, LONG B, LIU Z Q, et al. Study of the index for discriminating the slagging of ash produced from combustion of biomass [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power*, 2013, 28(6): 650 – 654, 666. (in Chinese)
- 22 TAMMANN G, WESTERHOLD F, GARRE B, et al. Chemische Reaktionen in pulverförmigen gemengen zweier kristallarten [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1925, 149(1): 21 – 98.
- 23 潘贤齐 苏德仁 周肇秋 等. 生物质流化床气化中试实验研究 [J]. *农业机械学报*, 2014, 45(10): 175 – 179, 287.
PAN Xianqi, SU Deren, ZHOU Zhaoqiu, et al. Experimental investigation of biomass gasification in a pilot-scale fluidized bed gasifier [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(10): 175 – 179, 287. (in Chinese)