

文章编号:0254-0096(2017)02-0558-07

生物质灰熔融电容测试实验研究

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, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与
应用重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 提出一种利用电容测量生物质灰渣熔融状态的方法,以低熔点的玉米芯灰为样品进行测试,并与X射线荧光分析(XRF)、X射线衍射分析(XRD)、热重-差热分析(TG-DSC)结果进行比较。实验结果表明:玉米芯灰样在600~1000℃加热过程中质量的减少主要由灰分中KCl随加热过程挥发所致,并影响灰熔融温度预测结果;灰样烧结温度为800~900℃,电容测试结果为825℃,TG-DSC测试结果为875℃,灰熔点仪测试结果为990℃。电容测量结果与灰样熔融结渣情况一致,电容变化可准确反映灰样相变情况。与常规灰熔点测试和热重分析相比,该方法可实现实时监控测量,并减小测试过程中碱金属元素受热挥发造成的误差。

关键词: 生物质灰; 熔融; 电容测试; XRF; XRD; TG-DSC

中图分类号: TK39

文献标识码: A

0 引言

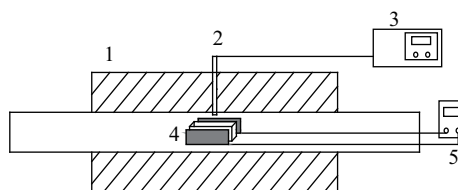
目前,生物质气化技术已得到实际应用^[1,2],但在工程中还存在一些需要研究解决的问题,其中一个关键问题是生物质气化炉运行过程中易出现灰渣熔融烧结现象。烧结的灰渣粘附在炉排和炉壁等位置,使熔融渣块积聚增大,造成炉内排渣困难甚至炉壁损坏,从而导致停炉清渣。因此,研究生物质气化炉结渣的原因与特点、寻求控制和减少结渣的方法,对生物质气化技术的推广应用具有重要意义。生物质气化结渣涉及大量元素的迁移和化学反应,是一个非常复杂的物理化学变化过程,与生物质燃料的成分特性有关,受气化炉的设计和运行条件的影响也很大。对于气化炉运行过程中的灰渣熔融情况,目前主要依据热电偶测量的炉内温度及排渣情况进行监测判断。由于炉内温度分布不一定均匀,依据热电偶温度可能导致对炉内灰渣熔融情况的片面判断;炉底排出的灰渣与炉内高温状态下的灰渣在成分和结构上有一定区别,也难以确切反映炉内灰渣熔融的情况。

对生物质灰渣熔融趋势的预测,目前基本沿用煤结焦分析手段,如灰熔点测试(GB 219—

2008)^[3,4]、结渣指数方法^[5,6]、热力学平衡计算^[7,8]、炉渣分析^[9]等。与煤相比,生物质中含有大量碱金属,在600℃以上时易挥发^[10],因此这些方法预测的生物质灰熔融温度一般高于实际值^[11]。为了准确判断和预测生物质结焦情况,本文提出一种利用电容实时监测灰渣熔融状态的方法。灰渣熔融过程伴随物相和介电常数的变化,因此可通过电容监测其熔融的变化情况。

1 实验装置

实验测试装置如图1所示,以高温管式炉加热为生物质灰熔融提供热源,以刚玉管为管体,加热元件为硅碳棒,最高可控温度为1300℃。在装生物



1. 高温管式炉 2. 热电偶 3. 控温仪表
4. 电容极板与样品瓷舟 5. 电容测量仪表

图1 电容测试实验装置示意图

Fig. 1 The experimental system diagram of electric capacity measurement for biomass ash melting

收稿日期: 2015-03-02

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51176194); 广东省基金博士启动项目(S2012040006915)

通信作者: 周肇秋(1972—), 男, 硕士、高级工程师, 主要从事生物质能热利用方面的研究。zhouzq@ms.giec.ac.cn

质灰样品的瓷舟两侧固定两块电容极板,通过引线连接电容表,电容表读数的变化反映瓷舟内样品的电化学特性变化,据此可推断样品的熔融变化情况。

图 2a 所示的金属电容极板在瓷舟内侧,与生物质灰直接接触,为接触式测量;图 2b 所示的金属电容极板在瓷舟外侧,为非接触式测量。理论电容值为: $C = \epsilon S / 4\pi kd$, 其中, ϵ 为极板间介质的介电常数, S 为极板正对面积, k 为静电力常量, d 为极板间距。由于在电容极板正对的空间区域内,填充的生物质灰样品颗粒间存在空隙,灰样随温度的升高发生熔融时体积缩小,因此实际电容值应为极板间有样品和无样品区域的电容之和。对于接触式测量,当熔融样品为导体时,可认为两电容极板间距 $d=0$,理论电容值趋于无穷大。

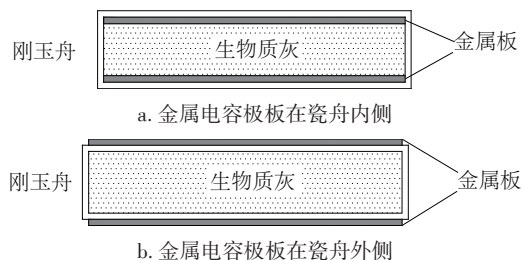


图2 电容极板布置示意图

Fig. 2 Positions of the capacitor plates

2 实验内容及分析方法

2.1 实验内容

本文以低熔点的玉米芯灰为样品,通过 X 射线荧光分析(XRF)、X 射线衍射分析(XRD)、热重-差热分析(TG-DSC)测试的结果与电容测试的结果进行对比,以验证电容测试结果的合理性与可靠性。实验步骤如下:

1) 玉米芯在 600 °C、空气气氛的条件下于马弗炉内灼烧 2 h 制取玉米芯灰样,灰中含碳量小于 3%。

2) 将灰样迅速放入加热至 700、800、900、1000 °C 的管式炉内,恒温 2 h 后取出,用 XRF 分析灰样中无机元素含量变化,用 XRD 分析灰样在加热过程中随温度的物相变化。

3) 灰样在 900 °C 下分别加热 10、20、30、60、120 min,用 XRF 分析灰样中无机元素含量变化,用

XRD 分析灰样的物相变化。

4) 灰样在电容测试装置中以 20 °C/min 的升温速率从室温升温至 1000 °C,测试其电容变化规律,并与步骤 2) 和步骤 3) 得到的灰渣熔融情况进行比较。

5) 灰样在电容测试装置中 900 °C 下加热 2 h,测试其电容变化规律,并与步骤 3) 灰渣熔融情况进行比较。

6) 玉米芯灰熔点测试和 TG-DSC 分析,并与电容测试结果进行比较。

2.2 分析方法

采用莫氏硬度(以下简称硬度)比较烧结产物强度。把样品研磨至 160~200 目^[12],进行物相结构分析。采用 Axios^{max} Petro 型 X 射线荧光光谱仪和 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪分析矿物成分。利用 Linseis TGA-PT 1600 综合热分析仪得到灰样的 TG-DSC 曲线。电容测量使用 UA6013 电容表,测试频率为 800 Hz。

3 实验结果

3.1 灰样的烧结过程

3.1.1 温度对灰样烧结的影响

制取的玉米芯灰样在不同温度下恒温 2 h 后所得灰样及其成分变化如图 3 和表 1 所示。实验中 700 °C 时灰样轻微减量,但未发生烧结;800 °C 灰样呈紫红色,开始发生轻微烧结;900 °C 灰样呈紫黑色,已结成硬块;1000 °C 灰样呈黑色和黄绿色;说明试样经历了完全熔融的过程,因此灰样烧结温度为 800~900 °C 之间。

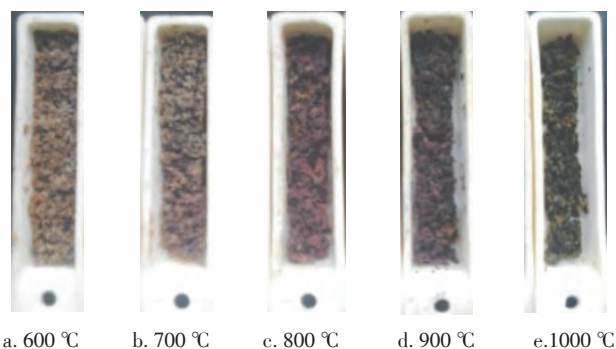


图3 不同加热温度下的玉米芯灰样形貌

Fig. 3 Pictures of the corncob ash heated at different temperatures

由表 1 可看出, 600~900 °C 之间, 灰样剩余质量随加热温度的升高而减少, 主要是由于 K 元素的挥发。而 1000 °C 下灰样剩余质量与 900 °C 相近, K 元素含量相差不大, 说明可能在 900 °C 以上的烧结过程中形成较稳定的共熔物, 抑制了 K 的逸出。

表 1 不同加热温度下的玉米芯灰样的成分 (%)

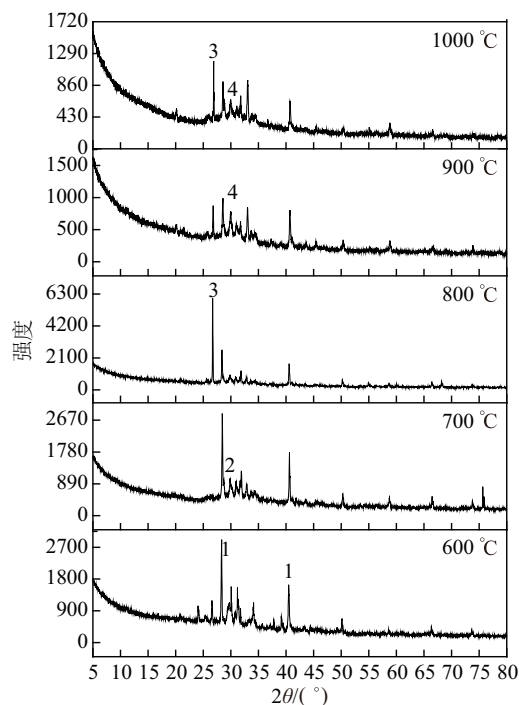
Table 1 XRF results of the corncob ash heated at different temperatures (%)

| 成分 | 温度/°C | | | | |
|-----------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| [Al ₂ O ₃] | 5.34 | 4.33 | 3.60 | 3.54 | 4.70 |
| [CaO] | 9.77 | 5.26 | 6.19 | 6.20 | 6.09 |
| [Cl] | 2.69 | 1.90 | 1.75 | 1.64 | 0.73 |
| [Fe ₂ O ₃] | 1.71 | 1.44 | 1.73 | 1.49 | 2.33 |
| [K ₂ O] | 40.16 | 39.67 | 37.01 | 31.16 | 28.32 |
| [MgO] | 10.54 | 10.26 | 7.37 | 4.63 | 5.36 |
| [P ₂ O ₅] | 4.58 | 4.62 | 3.60 | 3.52 | 2.35 |
| [SO ₃] | 2.64 | 1.83 | 1.63 | 1.88 | 0.90 |
| [SiO ₂] | 19.51 | 20.59 | 16.27 | 16.55 | 20.49 |
| 其他 | 3.06 | 1.00 | 1.14 | 2.99 | 2.97 |
| 总计 | 100.00 | 90.91 | 80.30 | 73.61 | 74.25 |
| 硬度 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.5 | 4.0 |

注: 测定矿物元素均以氧化物形式表示。

在 600~700 °C 的加热过程中, 灰样中的 K 元素含量开始减少, 表明 K 挥发, 但此后灰样中 K 元素的变化不是很大, 说明在 700~900 °C 下 K 元素在灰样中发生了反应, 抑制了 K 的挥发。灰样硬度随加热温度的升高逐渐增大, 600~800 °C 灰样硬度较低, 900 °C 后结成硬块。

从图 4 玉米芯灰样的 XRD 谱图可看出, 600~700 °C 灰样矿物成分变化不大, 主要为 KCl ($2\theta=28.6^\circ$); 800 °C 时出现明显的 SiO₂ 峰 ($2\theta=26.7^\circ$), 形成低温石英, 次要物相包含 KAlSiO₄ 等矿物, 部分 K 元素与石英、白云石等矿物反应, 进入到这些矿物的晶格中; 900 °C 时 KCl 峰强度明显减弱, KAlSiO₄ 峰强度增强, 出现少量 K₂SO₄ ($2\theta=27.9^\circ, 30.1^\circ$); 1000 °C 灰样主要包含 SiO₂、KAlSiO₄ 等物质。



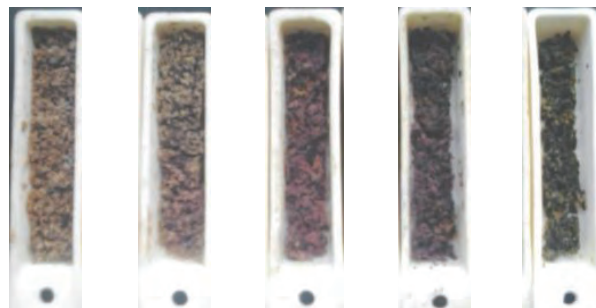
1. KCl 2. K₂SO₄ 3. SiO₂ 4. KAlSiO₄

图 4 不同加热温度下的玉米芯灰样 XRD 谱图

Fig. 4 XRD diagram of the corncob ash heated at different temperatures

3.1.2 900 °C 下加热时间对灰样烧结程度的影响

灰样在 900 °C 下分别加热 10、20、30、60、120 min, 形成不同程度的烧结如图 5 实验中。实验中前 20 min 灰样颜色无明显变化, 未发生严重烧结; 30 min 时灰样呈蓝黑色, 已结成硬块; 60 min 时灰样颜色加深, 呈紫黑色, 体积明显减小; 120 min 时灰样变成蓝色, 体积进一步减小。



a. 10 min b. 20 min c. 30 min d. 60 min e. 120 min

图 5 玉米芯灰样在 900 °C 下加热 10~120 min 的烧结形貌

Fig. 5 Pictures of the corncob ash heated at 900 °C for 10-120 min

从表 2 可看出, 随着加热时间的延长, 样品灰剩余质量不断减少, 灰中 K 元素含量也减少, 与文

献[11]指出的K逸出规律相符;灰样硬度随加热时间的延长而逐渐增大,10~20 min灰样硬度较小,30 min后结成硬块。

表2 900 °C下加热10~120 min的玉米芯灰样成分变化(%)

| 成分 | 时间/min | | | | |
|-----------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | 10 | 20 | 30 | 60 | 120 |
| [Al ₂ O ₃] | 2.22 | 2.25 | 2.63 | 2.83 | 2.55 |
| [CaO] | 6.15 | 5.25 | 3.60 | 3.35 | 2.80 |
| [Cl] | 2.18 | 2.11 | 2.12 | 1.45 | 0.79 |
| [Fe ₂ O ₃] | 1.72 | 1.41 | 1.19 | 1.08 | 0.89 |
| [K ₂ O] | 42.83 | 38.82 | 34.17 | 29.79 | 23.39 |
| [MgO] | 6.34 | 5.96 | 6.43 | 5.31 | 4.39 |
| [P ₂ O ₅] | 4.39 | 4.17 | 4.77 | 4.57 | 4.90 |
| [SO ₃] | 1.36 | 1.14 | 1.01 | 1.20 | 1.31 |
| [SiO ₂] | 12.02 | 13.30 | 15.21 | 12.33 | 12.50 |
| 其他 | 0.83 | 0.79 | 0.52 | 3.25 | 3.21 |
| 总计 | 80.04 | 75.20 | 71.65 | 65.16 | 56.73 |
| 硬度 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 3.5 | 3.5 |

注:测定矿物元素均以氧化物形式表示。

图6为900 °C下加热后灰样的XRD谱图。分析结果中出现了石英、白云石、长石、辉石等一系列

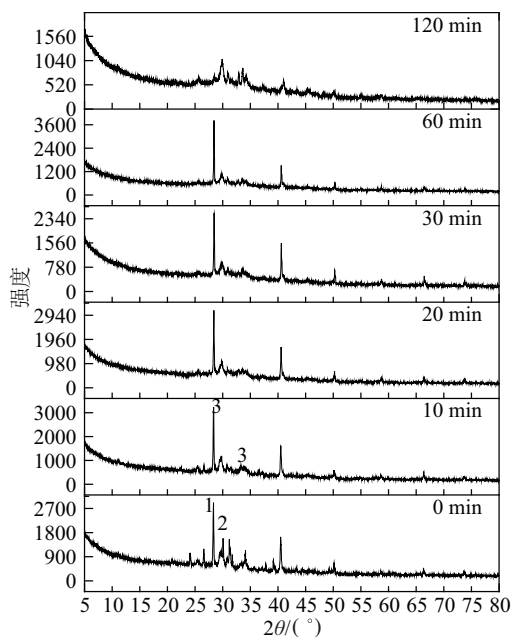


图6 900 °C下加热10~120 min的玉米芯灰样XRD谱图

Fig. 6 XRD diagram of the corn cob ash heated at 900 °C for 10-120 min

化合物,主要物相为KCl、K₂SO₄、KAlSiO₄等,其峰强度不断变化,表明K元素能与长石和辉石系化合物反应形成硅铝酸盐,也能与硫酸盐发生反应。这些反应过程会引起不同程度的烧结,实验所用灰样在20 min时仍未发生明显烧结,30 min后灰样颜色和强度开始发生明显变化。

3.2 灰样电容测试结果

玉米芯灰样在电容测试装置中以20 °C/min的升温速率从室温加热至1000 °C,测试其电容变化。如图7所示,接触式测量结果在600 °C以下的低温段,电容值基本维持在10 nF以下,灰样未发生熔融;随着温度的升高,在600~700 °C内测得的电容值开始增大,灰样中熔点较低的成分开始熔融;725 °C附近电容值开始急剧上升,750 °C附近达到600 nF,825 °C附近达到1000 nF,说明电容两金属极板间导通,部分样品已变成熔融的导体。非接触式测量结果在600 °C以下的低温段,电容值基本稳定为20 pF,700~850 °C内缓慢增大至30 pF,900 °C附近开始急剧上升,1000 °C附近达到700 pF。

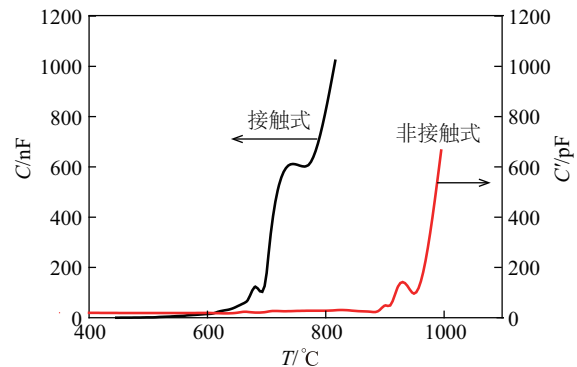


图7 电容值随温度变化曲线

Fig. 7 Curves of capacity-temperature relation

比较两种测量方式可发现,接触式测量电容值在较低温度时就开始突变,原因是灰样在温度达到熔融温度时发生了缓慢的熔融过程,当有少量灰样熔融时,接触式测量电容可能趋于导通状态,导致电容值发生突变;而在较高温度下,当有大量灰样熔融时,非接触式测量电容值才有相应的响应。据此可判断玉米芯灰样从700 °C开始发生轻微的烧结反应,825 °C时明显烧结,900 °C时可达到完全熔融。Tammann等^[13]认为固相反应开始温度一般低于反应物的熔点或系统低共熔温度,该温度与反应物内部开始呈现明显扩散的温度相一致,对于硅酸

盐等物质,开始烧结的温度与熔点的比值为0.8~0.9,与实验结果相符。实验电容值突变温度与实际烧结情况一致,说明电容测试可作为有效判断灰样烧结熔融的一种可行的方法。

接触式测量过程中由于电极板与灰样直接接触,当灰样熔融成为导体时电容值趋于无穷大,不便进行在熔融温度下电容值随时间变化的分析。非接触式测量电容值随时间变化情况如图8所示。从灰样放入900℃的炉内开始,前3分钟内电容值变化很小;3 min后电容开始迅速升高,表面部分灰渣开始转化为熔融状态,在4 min时达到最大值;5 min时电容值迅速回落,原因是熔融的部分灰渣大量挥发,灰样体积减少,主要对应KCl的熔融挥发过程;5~15 min电容值小幅震荡,这个过程伴随着灰样的熔融与挥发,并发生复杂的岩石化学反应,主要为K与CaMgP₂O₇、硅铝酸盐反应;15 min后基本稳定在700 pF,这时主要为K与硫酸盐的反应,与前两个反应相比较为和缓,和XRD分析结果一致。该结果与实际熔融情况基本相符,表明电容测试方法可监测灰样熔融随时间变化的过程。

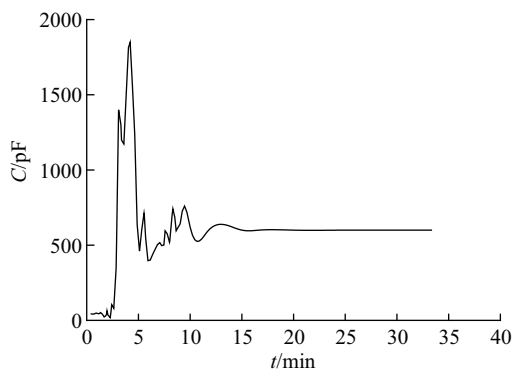


图8 900℃下非接触式测量电容值随时间的变化曲线

Fig. 8 Curves of capacity with heating time at 900℃

3.3 与其他灰熔点测试方法的比较

灰熔点测试结果显示,玉米芯灰的变形温度(DT)、软化温度(ST)、半球温度(HT)和流动温度(FT)分别为980、990、1020和1090℃,由此可知玉米芯灰熔点为990℃,与实际情况相差较大。

与灰样TG-DSC曲线(图9,升温速率为20℃/min)比较发现,DSC曲线上反映灰样开始熔融反应的温度为875℃,至1160℃结束,结果比电容测试方法高。主要原因为热重样品量极少,大部分碱金属在挥发后直接逸出,未参与灰渣熔融反应;而电容测

试方法中,瓷舟内碱金属逸出较少,与实际气化炉的情况较为接近。

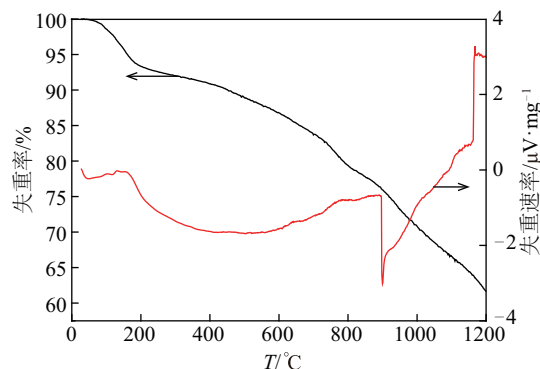


图9 玉米芯灰样TG-DSC曲线

Fig. 9 TG-DSC curves of the corncob ash

4 结 论

本文提出一种通过电容测试监测灰样熔融烧结过程的方法,得到以下主要结论:

1)玉米芯灰样在600~1000℃加热过程中质量减少,主要原因为K元素在灰分中以KCl形式存在,在加热过程中发生挥发。在高于800℃的条件下,K元素能与灰中的其他矿物反应,生成较稳定的K₂CaP₂O₇、KAlSiO₄、K₂SO₄等化合物。

2)玉米芯灰样烧结温度在800~900℃之间,电容测试结果为825℃,TG-DSC测试结果为875℃,灰熔点仪测试结果为990℃。电容测试结果与实际烧结温度更接近,可降低升温过程中碱金属挥发造成的误差。

3)根据电容测试的结果,900℃下玉米芯灰样从加热开始到发生烧结的时间为3~4 min,完全烧结需耗时20~30 min。因此在实际的气化炉运行中,如果能在20 min内把灰渣移出高温区域,可避免严重烧结。

由于实验采用不锈钢作为电极材料,在高温下易发生氧化,并可能受到灰渣侵蚀,形成干扰信号,因此在1000℃以上难以保持较高准确度,但低于1000℃时电容变化可准确反映灰样相变情况。更换电极材料和测试气氛可提高温度适用范围。该方法也可用于其他类似烧结过程的测量和监控。

[参考文献]

[1] 张齐生,马中青,周建斌.生物质气化技术的再认识

- [J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2013, 37(1): 1—10.
- [1] Zhang Qisheng, Ma Zhongqing, Zhou Jianbin. History, challenge and solution of biomass gasification: A review [J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Science Edition, 2013, 37(1): 1—10.
- [2] 吴剑之, 刘华财, 阴秀丽. 生物质气化技术发展分析 [J]. 燃料化学学报, 2013, 30(7): 798—804.
- [2] Wu Chuangzhi, Liu Huacai, Yin Xiuli. Status and prospects for biomass gasification [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 30(7): 798—804.
- [3] Niu Yanqing, Tan Hongzhang, Wang Xuebin, et al. Study on fusion characteristics of biomass ash [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(23): 9373—9381.
- [4] Cheng H P, Buddhika H, Tao W, 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.
- [5] 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.
- [5] Yuan Ruibin, Long Bing, Liu Zhiqiang, 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.
- [6] Rizvi T, Xing P, Pourkashanian M, et al. Prediction of biomass ash fusion behaviour by the use of detailed characterisation methods coupled with thermodynamic analysis [J]. Fuel, 2015, 141: 275—284.
- [7] 陈安合, 杨学民, 林伟刚. 生物质热解和气化过程Cl及碱金属逸出行为的化学热力学平衡分析 [J]. 燃料化学学报, 2007, 35(5): 539—547.
- [7] Chen Anhe, Yang Xuemin, Lin Weigang. Release characteristics of chlorine and alkali metals during pyrolysis and gasification of biomass by thermodynamical equilibrium analysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(5): 539—547.
- [8] Vassilev Stanislav V, Baxter David, Andersen Lars K, et al. An overview of the composition and application of biomass ash: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges [J]. Fuel, 2013, 105: 19—39.
- [9] Jan Sandberg, Christer Karlsson, Rebei Bel Fdhila. A 7 year long measurement period investigating the correlation of corrosion, deposit and fuel in a biomass fired circulated fluidized bed boiler [J]. Applied Energy, 2011, 88(1): 99—110.
- [10] Xiao Ruirui, Chen Xueli, Wang Fuchen, et al. The physicochemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature [J]. Renewable Energy, 2011, 36(1): 244—249.
- [11] 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.
- [11] Li Li. Study of the impact of alkali on slagging during biomass combustion [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2011.
- [12] 李连仲, 马光祖, 王家圻, 等. 岩石矿物分析(第三版) [M]. 北京: 地质出版社, 1991.
- [12] Li Lianzhong, Ma Guangzu, Wang Jiaqi, et al. Rock mineral analysis [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1991.
- [13] 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.

STUDY OF BIOMASS ASH MELTING TEST WITH ELECTRIC CAPACITANCE

Lai Xirui^{1, 2}, Zhou Zhaoqiu¹, Liu Huacai¹, Huang Yanqin¹, Yin Xiuli¹, Wu Chuangzhi¹

(1. *Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, 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: A novel method for biomass ash melting measurement with electric capacitance was proposed. The melting process of corncob ash with relatively low melting point was investigated, and the measuring result was compared with that determined by X-ray fluorescence analysis (XRF), X-ray diffraction analysis (XRD) and thermogravimetric-differential scanning calorimeter (TG-DSC). The results show that the ash mass decreases while heated under 600-1000 °C due to the volatilization of KCl, which would influence the estimation of ash fusion temperature. The corncob ash melting temperature ranging from 800 °C to 900 °C was measured to be 825 °C by this method, 875 °C by TG-DSC, and 990 °C by ash melting point apparatus, respectively. Having the same changing tendency with the ash melting process, the variation of electric capacitance could accurately reflect the phase change of ash. Compared with common melting point measurement and TG-DSC, this method can be used for real-time monitoring with less errors caused by volatilization of alkali metals.

Keywords: biomass ash; melting; electric capacitance measurement; XRF; XRD; TG-DSC

更正

我刊于2016年第8期1931页, 题名为《光伏组件风荷载影响因素分析》(作者:高亮等)的文章, 通信作者信息有误, 该稿首页下脚更正为:

收稿日期: 2016-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(90915001); 西安市建设科技项目(SJW2014012); 校博士科研启动基金(118211407); 中国博士后科学基金(2014M560737)

通信作者: 高亮(1984—), 女, 博士、讲师, 主要从事工程结构抗风及制振方面的研究。156820773@qq.com