第 31 卷第 7 期 工 程 热 物 理 学 报 Vol.31, No.7
2010 年 7 月 JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS Jul., 2010

水洗对生物质燃料特性及燃烧特性的影响

邓 磊 张 涛 刘银河 刘艳华 车得福

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室，陕西 西安 710049)

摘 要 采用不同水温通过浸泡的方式对小麦秸秆、稻壳和桐木木屑进行水洗，对原样和水洗后样品分别进行燃料特性分析、热失重分析和灰熔融特性分析，研究了水洗对生物质燃料特性及燃烧特性的影响。结果表明，水洗能有效脱除生物质中对锅炉运行造成危害的 K、Na、Cl 和 S 元素，使燃烧过程中挥发分的析出和燃烧略有滞后，改善了小麦秸秆的灰熔融特性。随着水温增大，除 Cl 外，其他三种元素的脱除率单调变化，小麦秸秆的灰渣逐渐变“短”。

关键词 水洗；生物质；燃料特性；燃烧特性

中图分类号: TK16 **文献标识码**: A **文章编号**: 0253–231X(2010)07–1239–04

EFFECT OF WASHING ON FUEL PROPERTIES AND COMBUSTION CHARACTERISTICS OF BIOMASS

DENG Lei ZHANG Tao LIU Yin-He LIU Yan-Hua CHE De-Fu

(*State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an* 710049, *China*)

Abstract Wheat straw, rice hull and candlenut wood were washed by submerging with water of different temperatures. The effect of washing on fuel properties and combustion characteristics of biomass was studied via fuel analysis, thermogravimetric analysis and ash fusibility measurement. The results show that washing can effectively remove K, Na, Cl and S of biomass which may be harmful to boiler operation. After washing, the volatile release and ignition delays and the fusion temperatures of wheat straw ash increase. As the water temperature increases, the removal rate of K, Na, S changes monotonously and the slag of wheat straw turns into short slag gradually.

Key words washing; biomass; fuel properties; combustion characteristics

0 前 言

生物质送入锅炉直接燃烧的利用方式，对 CO_2 减排有重大意义。然而，国外经验表明，生物质锅炉在运行中出现了严重的积灰和结渣现象 [1,2]。一些学者认为，通过预处理部分脱除燃料中 K、Cl 和 S 元素，就可能减轻锅炉相关受热面灰渣沉积和高温腐蚀。B M Jenkins 等 [3] 对小麦和水稻的秸秆进行自然降雨或实验室水洗研究，结果表明，水洗后燃料中的 K 和 Cl 元素减少了相当大的量，S 元素也有一定程度的减少，灰的熔融特性得到改善。C D Blasi 等 [4] 在 90 °C 水中浸泡小麦秸秆或焦炭，研究了水洗工艺对秸秆或焦炭热降解特性的影响。P A Jensen 等 [5] 提出了基于热解后水洗焦炭去除秸秆燃料中 K 和 Cl 元素的燃料预处理方法。

水洗生物质是一种有应用前景的燃料预处理方法。目前的研究主要针对固定水温水洗工艺。本文通过常见生物质水洗实验，以燃料种类和水洗温度作为主要因素，研究了水洗对生物质燃料特性以及燃烧特性的影响。

1 实验

1.1 燃料样品和水洗方案

选取小麦秸秆、稻壳和桐木木屑作为本文研究对象。燃料自然风干后切碎并进行筛分，样品粒径为 280~450 μm。取约 12.5 g 样品，浸没于 1 L 蒸馏水中 3 h，分别控制水温为 30°C、60°C 和 90°C。

1.2 实验设备及数据处理

将原样和经水洗处理后样品进行工业分析、元素分析、灰成分分析和发热量测定。灰分测定遵循 ASTM E830 标准，成灰温度为 575°C。

热重分析在 NETZSCH STA409PC 上进行。取 5~6 mg 样品，以 20 K/min 的升温速率从室温升至 1000°C，气体流量为 80 mL/min。

将样品置于马弗炉中，575°C 下制得灰样。遵循

收稿日期: 2009-12-03; **修订日期**: 2010-06-15

作者简介: 邓 磊 (1983–)，男，湖北荆门人，博士研究生，主要从事生物质直燃锅炉积灰结渣和高温腐蚀研究。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

ISO 540 标准，在氧化性气氛中测定灰熔融特性。实验在 SJY 影像式烧结点测定仪上进行。

定义元素的脱除率为：

$$X_i = \left(1 - \frac{m_{\mathrm{wsh}} R_{\mathrm{wsh}}}{m_{\mathrm{raw}} R_{\mathrm{raw}}}\right) \times 100\% \qquad (1)$$

式中，i 代表元素种类；m_{raw} 和 m_{wsh} 分别为原样和水洗处理后样品质量，kg；R_{raw} 和 R_{wsh} 分别为原样和水洗处理后样品中 R 元素质量分数，%。

2 实验结果与分析

2.1 燃料特性

样品燃料特性如表 1 所示。小麦秸秆属于草本植物，稻壳为农业副产品，桐木则属于木本植物。对比三种燃料原样可以看出，稻壳拥有最大灰分含量，灰中主要成分为 SiO_2；小麦秸秆中 K、Na、Cl 和 S 元素绝对百分含量均为最高；桐木木屑灰分含量最小，灰中主要成分除 SiO_2 外，还含有相当多的 CaO、MgO、Al_2O_3 和 Fe_2O_3。运行经验表明，草本植物对锅炉危害最大，木材则是最好的生物质燃料。

灰分中未确定成分主要为碳酸盐受热分解产生的 CO_2，木屑灰分中富含 CaO 和 MgO，所以其灰分中未确定成分含量最高 [6]。三种燃料低位发热量数值与褐煤相当，主要是因为燃料中 O 元素含量过高。经过水洗处理，燃料中的灰分和少量有机物被过滤出来，挥发分含量相应增大，C 元素含量略有增大。水洗后生物质发热量总体上有增大趋势。

K、Cl 和 S 是植物生长所必需的营养元素。K 和 Cl 主要以自由离子形态存在于植物体内。S 是植物通过吸收和同化大气中 SO_2 以及根部对硫酸盐的吸收而进入体内的，它参与新陈代谢并进入植物有机结构中 [7]。即 S 主要以 SO_4^{2-} 离子和有机硫形式存在。Na 与 K 性质相似，其在燃料中含量较小。以上元素在不同水温下的脱除率如图 1 所示。

表 1 生物质燃料的工业分析、元素分析、灰成分和发热量

Table 1 Proximate analysis, ultimate analysis, ash composition and heating value of biomass fuels

	小麦秸秆				稻壳				桐木木屑			
	原样	30°C水洗	60°C水洗	90°C水洗	原样	30°C水洗	60°C水洗	90°C水洗	原样	30°C水洗	60°C水洗	90°C水洗
工业分析 (质量分数/%, ar)												
M	7.70	10.30	8.90	8.00	9.30	8.00	8.20	7.90	9.90	7.80	7.70	8.30
A	6.28	2.71	2.49	2.96	12.91	12.64	12.62	12.03	1.40	1.31	1.00	0.99
V	69.49	74.78	75.43	76.86	63.19	65.84	66.19	67.43	74.23	77.68	78.39	78.07
FC	16.53	12.21	13.18	12.18	14.60	13.52	12.99	12.64	14.47	13.21	12.91	12.64
元素分析 (质量分数/%, ar)												
C	40.71	41.17	42.01	40.78	38.25	38.13	38.77	38.93	43.64	45.54	45.32	44.79
H	4.59	4.57	4.70	4.61	1.69	2.48	3.91	4.53	5.04	1.83	2.02	2.13
O	40.31	41.01	41.59	43.23	37.46	38.50	36.20	36.32	35.94	43.25	43.79	43.65
N	0.18	0.22	0.28	0.38	0.34	0.24	0.26	0.28	4.04	0.26	0.16	0.13
S	0.23	0.02	0.03	0.04	0.05	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01
Cl	0.169	0.028	0.055	0.040	0.069	0.018	0.009	0.023	0.055	0.028	0.028	0.042
低位发热量 (MJ/kg, ar#)												
$Q_{\mathrm{net,ar}}$	15.86	16.10	16.45	16.24	14.78	15.10	14.61	14.79	16.53	17.82	17.40	16.92
灰成分分析 (质量分数/%, 575°C)												
SiO_2	38.44	66.47	65.41	53.79	90.09	90.09	90.09	90.09	19.23	19.11	20.31	18.76
Al_2O_3	1.32	3.02	2.74	3.84	0.00	0.00	0.00	0.00	4.16	4.30	4.54	4.51
TiO_2	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.05
Fe_2O_3	0.93	1.78	2.28	1.32	0.54	1.38	0.31	0.47	6.36	6.33	7.95	6.41
CaO	7.99	10.44	11.56	15.88	0.84	0.80	1.04	1.04	25.28	36.63	32.64	37.15
MgO	2.71	2.26	1.80	3.38	0.00	0.60	0.00	0.00	3.98	6.48	6.40	6.16
K_2O	27.86	6.27	7.36	10.16	2.77	0.52	0.33	0.30	17.09	5.54	3.68	3.18
Na_2O	0.83	0.36	0.56	0.72	0.01	0.09	0.01	0.01	1.41	0.90	0.88	0.84
SO_3	8.51	1.67	2.25	3.47	0.15	0.09	0.17	0.31	0.51	0.35	0.72	1.10
P_2O_5	1.46	1.05	1.05	1.73	0.51	0.16	0.14	0.20	1.84	1.32	1.08	1.27
Cl	0.783	0.069	0.092	0.181	0.092	0.092	0.069	0.103	0.138	0.046	0.046	0.092
Undet.*	9.17	6.61	4.90	5.33	5.00	6.18	7.84	7.48	20.00	18.77	21.75	20.48
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

收到基水洗处理后样品是指在干燥箱中干燥后并在实验室大气环境中平衡水分后的试样

*undetermined，未确定的成分含量

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

三种燃料中，小麦秸秆经水洗脱除对锅炉运行有害的元素效果最好，四种元素脱除率达到了60%~90%。稻壳中 Cl 和 K 也得到了较好脱除，30°C 水洗处理后样品中 Na 含量以及 60°C 水洗处理后样品中 S 含量的测定可能出现了较大偏差，需要做重复性实验验证。桐木木屑中 K 和 S 脱除效果良好，Cl 和 Na 也得到一定程度的脱除。

由图 1 可看出，随着水温升高，Cl 脱除效果非单调变化；小麦秸秆和桐木木屑中 S 脱除效果逐渐减弱，可能是有机物滤出量增多抑制了 S 滤出；小麦秸秆中 K 脱除效果逐渐减弱，而稻壳和桐木木屑中 K 脱除效果却逐渐增强；Na 脱除趋势与 K 一致。

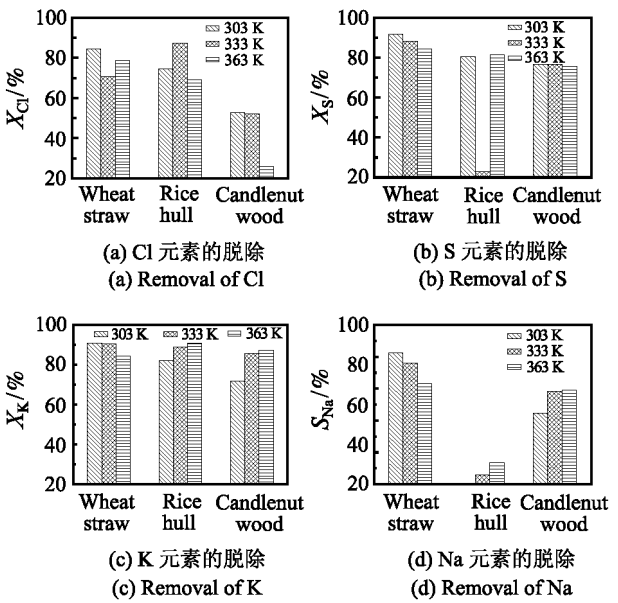

图 1　Cl、S、K 和 Na 元素的脱除

Fig. 1　Removal of Cl, S, K and Na

2.2 热失重分析

图 2 为三种生物质燃烧分布 (DTGA) 曲线。随着温度升高，燃料依次析出水分，热解放出挥发分并燃烧，最后固定碳着火燃烧。从图 2 可以看出，三种生物质经水洗，挥发分析出和燃烧均发生滞后偏移 [4,8]。碱金属氯化物能够催化热解过程，提升热解速率 [8]。由图 1 和图 2 可以看出，小麦秸秆经 30°C 水洗后 K 和 Cl 脱除量最大，燃烧分布曲线偏移也最大；稻壳经不同水温洗后 K 和 Cl 脱除量相当，燃烧分布曲线偏移也相当；桐木木屑灰分含量较小，不同水温水洗脱除 K 和 Cl 的绝对质量之间差别较小，燃烧曲线偏移本应相当，但 60°C 水洗后样品挥发分含量最大，使图 2(c) 中相应曲线偏移较小。

由燃烧分布曲线可得到样品的燃烧性能，如表 2 所示。三种生物质经过水洗后，着火温度 (t_i) 和最大失重速率对应温度 (t_{max}) 均提高了较大的量。t_{max} 常用来表征样品反应活性，即水洗降低了燃料反应活性。

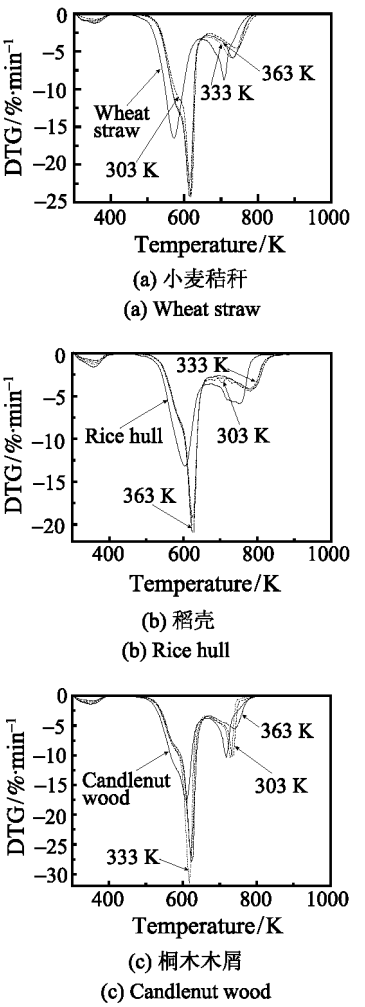

图 2　三种生物质燃料的燃烧分布曲线

Fig. 2　Burning profiles of three biomass fuels

2.3 灰熔融特性

三种生物质灰熔融特性如表 2 所示。其中 DT 为变形温度，ST 为球形温度，HT 为半球温度，FT 流动温度。草本植物灰熔融温度普遍较低，燃用此类燃料的锅炉容易在炉膛出口附近高温受热面上形成灰渣沉积。

小麦秸秆灰中 K_2O 含量较高，所以灰熔融温度较低。经过水洗样品灰的四个特征温度较原样均有较大提高。对于洗后的三个样品，随着水温逐渐增大，DT 和 ST 逐渐提高，HT 和 FT 逐渐减小，DT、ST 和 FT 之间温度间隔逐渐缩小。即灰渣逐渐变“短”，对炉膛运行有利。这是因为随着

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2 生物质的燃烧性能及灰熔融特性

Table 2 Combustion characteristics and ash fusibility of biomass

	小麦秸秆				稻壳				桐木木屑			
	原样	30°C水洗	60°C水洗	90°C水洗	原样	30°C水洗	60°C水洗	90°C水洗	原样	30°C水洗	60°C水洗	90°C水洗
燃烧性能												
t_i/°C	265.7	304.5	296.7	300.1	286.9	315.9	318.5	318.5	285.7	316.5	313.7	319.5
t_{max} /°C	298.8	345.4	341.6	342.1	331.6	351.9	352.9	352.8	336.7	349.9	344.9	352.1
灰熔融特性												
DT/°C	836	1025	1073	1131	>1500	>1500	>1500	>1500	1236	1288	1218	1276
ST/°C	1044	1202	1216	1223					1312	1333	1275	1300
HT/°C	1149	1378	1305	1243					1340	1361	1296	1331
FT/°C	1184	1405	1365	1284					1352	1382	1337	1359

灰中 (SiO_2+Al_2O_3) 含量减小，灰流动温度将大大减小。SiO_2 含量在 60%~80%之间时，随着其含量逐渐降低，流动温度与球形温度之差有明显减小趋势 [9]。

水洗几乎不影响稻壳灰熔融特性，因为灰中 SiO_2 含量达到 90 %。纯 SiO_2 熔化温度约为 1716°C，所以稻壳样品灰四个特征温度均大于 1500°C。

桐木木屑灰中碱性氧化物 K_2O、CaO 和 MgO 含量较大，但也含有较多 Al_2O_3 和 Fe_2O_3，实验气氛为氧化性气氛，所以灰熔融温度较高。水洗对样品灰熔融特性影响不显著。60°C 水洗后样品的灰熔融温度略有降低。该样品灰中 CaO 含量在原样与另两种样品之间。可能的原因是随着 CaO 含量增加，熔融温度降低，当其含量增加到一定程度后，熔融温度又逐渐升高 [10]。

3 结 论

(1) 水洗减少了生物质燃料灰分含量，同时滤出了少量有机质，燃料发热量总体上呈升高趋势。

(2) 水洗能有效地脱除生物质燃料中 K、Na、Cl 和 S 元素，除 Cl 外，其它三种元素随水洗温度增加单调变化，K 和 Na 变化趋势一致。

(3) 水洗后燃料中碱金属氯化物含量降低，使燃料热解速率降低，挥发分析出和燃烧相应滞后，小麦秸秆经 30 °C 水洗后燃烧分布曲线偏移最大。

(4) 水洗改善了小麦秸秆灰熔融特性，随着水温升高，灰渣逐渐变 “短”；稻壳灰中高 SiO_2 含量使其灰熔融特性对水洗呈惰性；水洗对桐木木屑灰熔融特性影响较小，经 60°C 水洗后灰熔融温度略有降低。

参 考 文 献

[1] Jensen P S, Stenholm M, Hald P. Deposition Investigation in Straw-Fired Boilers [J]. Energy and Fuels, 1997, 11(5): 1048–1055

[2] Michelsen H P, Larsen O H, Frandsen F J, et al. Deposition and High Temperature Corrosion in a 10 MW Straw Fired Boiler [J]. Fuel Processing Technology, 1998, 54(2): 5–108

[3] Jenkins B M, Bakker R R, Wei J B. On the Properties of Washed Straw [J]. Biomass and Bioenergy, 1996, 10(4): 177–200

[4] Blasi C D, Branca C, D'Errico G. Degradation Characteristics of Straw and Washed Straw [J]. Thermochimica Acta, 2000, 364(2): 133–142

[5] Jensen P A, Sander B, Dam-Johansen K. Removal of K and Cl by Leaching of Straw Char [J]. Biomass and Bioenergy, 2001, 20(6): 447–457

[6] Jenkins B M, Baxter L L, Miles JR T R, et al. Combustion Properties of Biomass [J]. Fuel Processing Technology, 1998, 54(1): 17–46

[7] Marschner H. Mineral Nutrients in Higher Plants [M]. 2nd ed. London: Academic Press, 2002: Chapter 8

[8] Jenkins B M, Bakker RR, Baxter L L, et al. Combustion Characteristics of Leached Biomass [C]//Proceedings of the International Conference on Advances in Thermochemical Biomass Conversion. London: Blackie Academic and Professional, 1996: 1317–1330

[9] 孙亦录. 煤中矿物杂质对锅炉的危害 [M]. 北京: 水力电力出版社, 1994: 124–125
SUN Yilu. The Harm of Mineral Impurities in Coal to Boielr [M]. Beijing: Hydraulic and Power Press, 1994: 124–125

[10] 杨金和, 陈文敏, 段云龙. 煤炭化验手册 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1998: 400–401
YANG Jinhe, CHEN Wenmin, DUAN Yunlong. Manual of Coal Chemical Examination [M]. Beijing: Coal Industry Press, 1998: 400–401

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net