

DOI 10.11715/rskxjs.R201503061

## 生物质燃烧过程中碱金属的结晶行为

王毅斌, 王学斌, 谭厚章, 胡中发

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049)

**摘要:** 首先对生物质燃烧过程中钾/氯/硫元素的迁移规律进行了实验研究, 然后探索了纯氯化钾蒸气及生物质挥发相在不同壁温表面的结晶行为。结果表明, 生物质燃烧过程中钾元素的释放量最大可达总量的 93%, 氯元素在 815 K 可完全挥发, 而硫元素在 1100 K 下可基本实现脱除; 纯氯化钾高温蒸气, 在不同壁温(400 K、520 K、600 K)表面主要以冷凝沉积与熔融两种机制粘附, 当壁温为 520 K 时, 壁面还会生成枝晶状氯化钾晶体, 其结晶速率为  $7.2 \times 10^{-5}$  g/min, 高于壁温为 400 K 时的结晶速率  $4.97 \times 10^{-5}$  g/min; 而生物质在低温(500 K)燃烧过程中, 冷却壁面均未发现含钾类物质, 但当燃烧温度升至 800 K 时, 壁面明显检测到氯化钾晶体, 其在不同壁温表面的粘附机制与纯氯化钾蒸气相同。

**关键词:** 生物质; 氯化钾; 挥发; 结晶

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2015)05-0435-05

## Condensation Behaviors of Alkali Salt Vapors in Biomass Combustion

Wang Yibin, Wang Xuebin, Tan Houzhang, Hu Zhongfa

(MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Based on the release characteristics of potassium, chlorine and sulfur during biomass combustion, the condensing behavior of pure potassium chloride vapors and alkali salt vapors from biomass under different wall temperature was studied in laboratory. The results showed that the total release of potassium could reach 93%, while chlorine and sulfur were almost completely removed from biomass when the temperature exceeded 815 K and 1100 K, respectively. The pure potassium chloride vapors adhered to the substrate surface of different temperature(400 K, 520 K and 600 K) through two mechanisms, including condensation to deposition and fusion to adhesion. The depositing rate of pure potassium chloride vapors on the substrate surface of 520 K was  $7.2 \times 10^{-5}$  g/min, with the appearance of elongate crystals like dendrites, significantly higher than that of  $4.97 \times 10^{-5}$  g/min of pure potassium chloride vapors on the substrate surface of 400 K. The matter containing potassium was not found on the surface during low temperature combustion. But the potassium chloride crystals could be found when the combustion temperature exceeded 800 K, whose sticking mechanism is the same as that of pure potassium chloride vapors.

**Keywords:** biomass; potassium chloride; volatilization; condensation

生物质燃烧产生的大量钾元素会以气相化合物(KOH(g)、KCl(g)和K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g)等)的形式释放于烟气中<sup>[1]</sup>, 遇冷则在受热面上粘附, 形成初始熔融盐膜, 捕获烟气中的飞灰颗粒, 造成电站锅炉受热面的积灰、结渣、腐蚀等问题。国内外学者对锅炉受热面问

题进行了大量研究, 认为气相碱金属盐对壁面的玷污行为尤为重要。然而造成受热面的结渣与燃料的种类、成分关系较大, 对于燃煤锅炉, 初始层主要是NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 还存在部分的Ca、Mg硫酸盐物质; 对于燃生物质锅炉, 主要是KCl和K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 而燃固体

收稿日期: 2015-03-11.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51376147; 51306142).

作者简介: 王毅斌(1990—), 男, 博士研究生, wyb6639@163.com.

通讯作者: 谭厚章, 男, 博士, 教授, tanhz@mail.xjtu.edu.cn.

废弃物锅炉,除含有 Na、K、Ca 的氯化物与硫酸盐外,还有少量的重金属元素(Pb 和 Zn),它们具有较低的熔融温度( $ZnCl_2$  为 290,  $PbCl_2$  为 501),更容易沾污壁面,粘附灰颗粒形成结渣.在燃生物质锅炉中,Jensen 等<sup>[2]</sup>发现细颗粒物主要由碱金属的氯化物与硫酸盐构成,Michelsen 等<sup>[3]</sup>发现在二级过热器处探针的积灰层中 K 与 Cl 的含量为 40%~80%,且探针温度为 550 时,积灰内层为纯而紧密的 KCl 盐层,这与 Hansen 等<sup>[4]</sup>和 Jensen 等<sup>[5]</sup>研究的炉排式锅炉受热面积灰层的初始层成分一致.

由于氯化钾在壁面的粘附会严重影响生物质锅炉受热面的传热性能,所以,研究气相氯化钾在不同受热面上的冷凝结晶具有重要意义.本文选用麦秆、纯氯化钾,模拟生物质燃烧过程中碱金属盐的挥发-迁移-结晶过程,同时结合 XRD、SEM-EDS 检测,研究升温过程中灰中元素的迁移规律及壁面凝结过程中颗粒的微观形貌.

## 1 实 验

### 1.1 实验系统

实验的挥发-冷凝装置主要由立式管式炉、石英管反应器、结晶基片装置等构成,如图 1 所示.管式炉的加热区间为 40 cm,升温速率不高于 25 /min,最高温度可达 1300.挥发装置采用自主设计的石英管反应器,管子全长 110 cm,中部存在一定锥形坡度的内管,用于放置 5 mL 的刚玉坩埚.结晶基片以 310 s(0 Cr25 Ni20)钢加工而成,具有优良的耐高温耐腐蚀性能,且易于拆卸与取样分析.

### 1.2 样品制备

实验所用生物质取自陕西省宝鸡市的小麦秸秆,

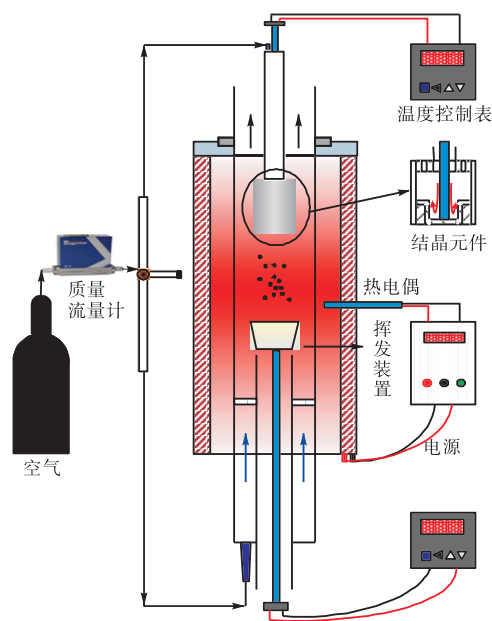


图 1 实验装置示意

其工业分析与元素分析如表 1 所示.实验前先将秸秆破碎、研磨至粒径 300  $\mu\text{m}$  以下,在 105 干燥 24 h.基于我国煤灰制取标准(GB/T 212—2008)与美国木质类生物质成灰标准(ASTM/E 870—82),为了更大量的钾固定于生物质灰中,最终选择在 500 下马弗炉中成灰 2 h.氯化钾采用的是国药集团分析纯(AR)的样品,每次称取 4 g 置于 5 mL 刚玉坩埚.

为了得到生物质灰升温过程中元素成分的变化规律,每次分别称取( $1 \pm 0.01$ )g 麦秆,利用高温分段式加热马弗炉,以 8 /min 升温速率升至目标温度(400、600、815、1000、1100 和 1200),保温 1 h 后关闭加热程序,待冷却至室温后,称量与记录灰样的质量变化并将其装袋密封.

表 1 小麦秆工业分析与元素分析

试 样	工业分析/%				元素分析/%						$Q_{\text{net,ad}}/$ ( $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
	$M_{\text{ad}}$	$A_{\text{ad}}$	$V_{\text{ad}}$	$F_{\text{C,ad}}$	$W_{\text{C,ad}}$	$W_{\text{H,ad}}$	$W_{\text{O,ad}}$	$W_{\text{N,ad}}$	$W_{\text{S,ad}}$	$W_{\text{Cl,ad}}$	
小麦秆	3.88	6.01	72.10	18.01	43.92	4.47	40.98	0.44	0.30	0.49	14.77

### 1.3 实验方法

生物质燃烧过程中碱金属盐在壁面的结晶实验主要在挥发-冷凝实验台上进行,实验以麦秆、麦秆灰(500 下,马弗炉中成灰 2 h)、氯化钾为样品,分别称取 4 g 置于刚玉坩埚,利用长钳将其放置在石英管温度为 800 的挥发位置,连接好热电偶并调整其位置高度.待实验装置检查完毕,以 2 L/min 的速率通入空气,并以 20 /min 的加热速率升温至目标温度后,旋转调节结晶装置于固定位置,同时通入一定流

量的冷却气体,以使基片温度分别维持在 400、520 和 600,停留 1 h 后,从石英管中取出,冷却至室温后,拆下基片并保存于密封盒中,以待电镜扫描观察其壁面的微观形貌与元素成分.

## 2 结果与分析

### 2.1 生物质灰中钾/氯/硫元素随温度的演变规律

在生物质燃烧过程中,钾/氯/硫元素随温度升高

会以不同的形式释放.图 2 是 100 g 生物质中钾/氯/硫元素固留量随温度的变化,由图 2 可知,生物质中钾元素的释放量随温度升高呈线性减少,而氯元素在 815 下已完全释放.假设 400 下生物质灰中的钾含量为总量,通过计算可知,温度为 1 200 时,钾元素释放量最大可达总量的 93%.由图 2 可知,生物质中硫元素的释放量在温度超过 815 后开始快速增加,升至 1 100 后,硫元素可从生物质中基本脱离,这与 Johansen 等<sup>[6]</sup>发现玉米秆在 1 150 下可实现完全脱硫的结果吻合<sup>[2]</sup>.

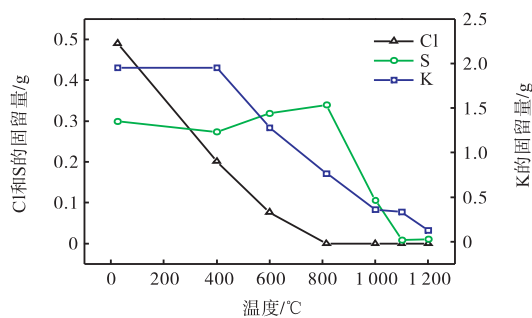


图 2 100 g 生物质燃烧过程中钾/氯/硫的绝对含量变化

图 3 是不同成灰温度下生物质灰的 XRD 图谱.由图可知,低温下生物质灰中的钾主要以  $K_2CO_3$ 、 $K_2Ca(CO_3)_2$ 、 $KCl$ 、 $K_2SO_4$ 、 $K_2Ca(SO_4)_2$  的形式存在;但在 600 ~ 815 之间,灰中的  $K_2CO_3$  与  $K_2Ca(CO_3)_2$  发生分解, $KCl$  以气相形式析出,直到 815 下,生物质灰中只含有钾的硫酸盐.而生物质燃烧过程中,氯元素主要是以气相  $HCl$ 、 $KCl$  的形式<sup>[7]</sup>析出,这与当温度低于 500 时玉米秆中大约 50% 的氯元素会以  $HCl$  的形式析出<sup>[6]</sup>的结果相似;而在 700 ~ 800 之间,麦秆燃烧过程中氯元素的释放主要以氯化钾为主.低温下,硫元素的释放主要发生在有机质分解阶段,并以附着于有机官能的形式析出,而高温下(大于 800 )由于灰中硫酸盐的分解,

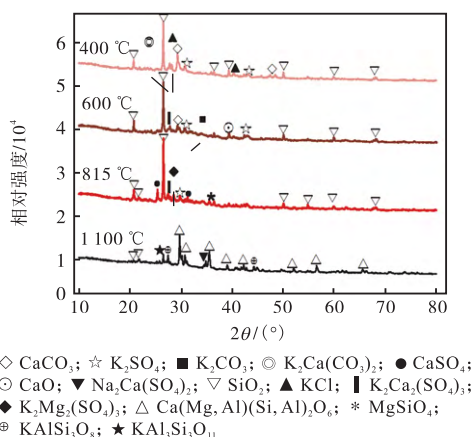


图 3 不同温度下生物质灰的 XRD 图谱

硫元素会以  $SO_2$  的形式释放<sup>[6]</sup>.

### 2.2 高温氯化钾蒸气在基片表面的冷凝结晶

当分析纯氯化钾的挥发温度达到 800 时,分别采用 400、520 和 600 的壁温基片对氯化钾蒸气进行冷凝结晶,并停留 1 h.由图 4 可知,在不同壁温表面氯化钾蒸气的沉积形貌明显不同.图 4(a)为基片壁温为 400 时壁面氯化钾的微观形貌,由图可知,氯化钾蒸气主要以均相成核的方式冷凝沉积于基片壁面.由于温度梯度较大,颗粒之间未能出现熔融团聚长大,而是发生均相成核,被传质到基片表面.当一部分颗粒撞击到低温表面后,粘附于壁面的一侧由于低温开始出现骤冷,而靠近高温的一侧,颗粒表面仍保持着表面熔融态,并能粘附二次撞击的颗粒,从而使基片表面沉积的颗粒呈交错短枝状,并向四周伸长,留下大量空隙.通过测量颗粒尺寸可知 400 壁温表面的氯化钾颗粒粒径大多为纳米尺度.

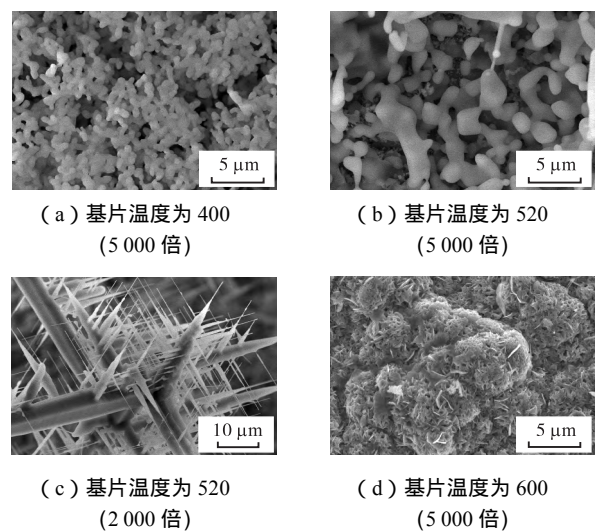


图 4 不同温度下氯化钾的结晶形貌

而当温度升高至 520 时,壁面颗粒主要以两种形式存在:冷凝沉积和熔融增长.从图 4(b)明显可以看到,颗粒尺寸比 400 基片表面的尺寸略大,主要是亚微米级颗粒.同时壁面开始出现枝晶状氯化钾晶体,由图 4(c)可知,每个枝晶尖端呈圆锥状,由于气相颗粒撞击,枝晶的直径不断增加,主干与分支也同时伸长变粗.但当温度升高至 600 以后,由图 4(d)可知,基片表面的氯化钾完全以熔融的状态存在,观察到该壁面产生了明显腐蚀,这与 Larsen 等<sup>[8]</sup>研究的主壁温高于 520 时锅炉受热面的腐蚀速率开始迅速增加的结果一致.

由于氯化钾高温挥发在 600 基片温度表面完全以熔融形态存在,同时也发生明显的壁面腐蚀,从而未能准确得到基片壁面的氯化钾结晶量.因此,根

据上述分析可知,在低温基片表面( 520 )不仅可以观察基片上的氯化钾形貌,也能通过称量,准确测定基片表面氯化钾的质量变化.图 5 与图 6 为氯化钾分别在壁温为 400 和 520 时基片表面上氯化钾结晶量随时间的变化.在图 5 与图 6 中,不同时间下对应的柱状图的高低表示基片壁温,可知氯化钾蒸气在壁面的结晶量随时间呈线性增长,但基片壁温为 520 时,氯化钾的结晶速率高于基片壁温为 400 时的值,分别为  $7.2 \times 10^{-5}$  g/min 和  $4.97 \times 10^{-5}$  g/min,这主要是因为壁温为 520 时壁面的氯化钾颗粒存在部分熔融增长,能够粘附更多成核的氯化钾颗粒,而且枝晶状氯化钾晶体提供了更大的结晶粘附表面,能够捕获更多的氯化钾颗粒.

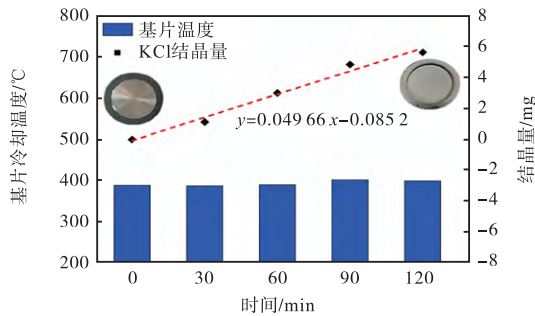


图 5 基片温度为 400 时氯化钾结晶量随时间的变化

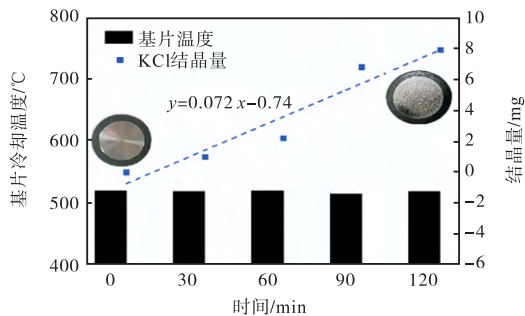
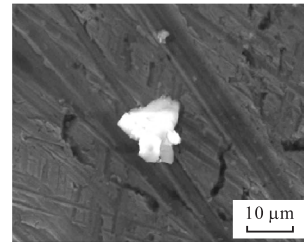


图 6 基片温度为 520 时氯化钾结晶量随时间的变化

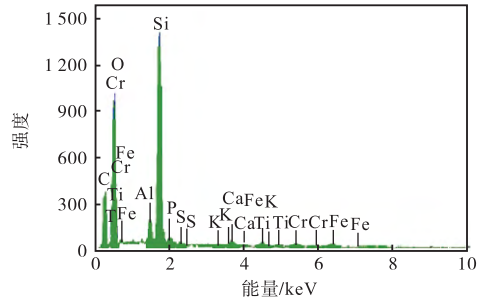
### 2.3 生物质燃烧过程中钾元素在基片表面的冷凝结晶

图 7(a)为生物质缓慢燃烧至 500 以及停留 1 h 后基片上的微观形貌.通过图 7(b)中 EDS 检测分析发现,基片上粘附的是一些含硅铝元素的不规则颗粒,但未能找到含钾类物质,故推测生物质在低温(0~500 )燃烧过程中很可能释放极少量的钾元素.

由于 500 下生物质灰未能释放大量的含钾类化合物,故选用 500 成灰 2 h 的麦秆灰为样品,称量 4 g 置于挥发位置,然后采用不同冷却温度的基片进行冷凝捕集.图 8 中(a)、(b)、(c)分别为基片温度为 400 、520 、600 时停留 1 h 后基片的微观形貌.从图 8(a)中可明显看到,400 时基片上的颗粒

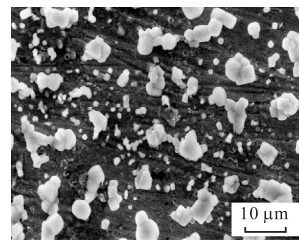


(a) 冷凝物(2000 倍)

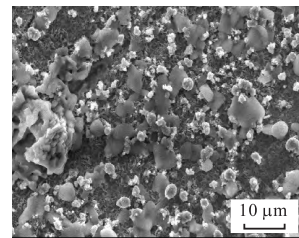


(b) 冷凝物的 EDS 谱图

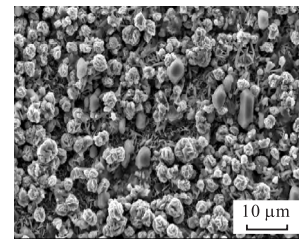
图 7 生物质燃烧过程中冷凝物形貌



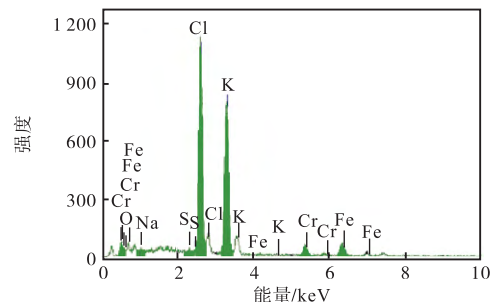
(a) 基片温度为 400 (2000 倍)



(b) 基片温度为 520 (2000 倍)



(c) 基片温度为 600 (2000 倍)



(d) 冷凝物的 EDS 谱图

图 8 生物质燃烧过程中基片上的形貌特征

大多呈规则的块状,还存在颗粒间的凝并长大,同时由图 8(d)EDS 能谱分析可知,该颗粒为氯化钾。

由图 8(b)可知,520 基片表面的颗粒同时存在两种模态:颗粒间大量的沉积凝并;颗粒部分熔融呈小片状粘附在基片表面,并对该基片壁面产生了轻微腐蚀。但当壁温升高至 600 时,由图 8(c)可知,基片表面的氯化钾为熔融的大块状,并对该基片表面产生了明显腐蚀,这与纯氯化钾蒸气在壁温 600 时对基片的腐蚀相似。由于在不同温度基片表面均发现氯化钾颗粒,则证明生物质在 500~800 之间确实存在氯化钾的释放,并且在不同壁温的表面呈现不同的微观形貌。

### 3 结 论

(1) 生物质燃烧过程中钾元素的释放基本呈线性方式,最大可达总量的 93%;而氯元素在 815 下已经完全挥发;硫元素含量则在温度超过 815 后开始迅速降低,甚至当温度为 1100 时灰中的硫元素可基本脱除。

(2) 高温纯氯化钾蒸气在不同壁温下呈现不同的微观形貌。当壁温为 400 时,氯化钾颗粒主要以均相成核的方式沉积于基片表面上,颗粒粒径为纳米级;当温度升至 520 时,氯化钾在壁面同时发生冷凝沉积与熔融粘附两种方式,颗粒粒径呈亚微米级,同时还出现枝晶状氯化钾晶体;但当温度升至 600 时,氯化钾以完全熔融态存在于基片表面,呈透明晶体,而且对实验基片壁面造成了明显的腐蚀。在相同挥发温度下,基片壁温为 520 时,氯化钾的结晶速率为  $7.2 \times 10^{-5}$  g/min,明显高于基片壁温为 400 时的结晶速率  $4.97 \times 10^{-5}$  g/min,这主要是因为壁温为 520 时,壁面的氯化钾颗粒存在部分熔融以及枝晶状氯化钾晶体,能够提供更大的结晶粘附表面,捕获更多的氯化钾颗粒。

(3) 在 0~500 升温阶段,生物质主要是挥发分的析出和固定碳的燃烧,在该过程中可能释放极少量 K 元素,但基片表面未能检测到冷凝的含钾物质;当挥发温度升高至 800 时,冷却基片上明显发现颗粒状的氯化钾晶体,而且不同壁温基片上颗粒呈现不同的形貌特征。当壁面温度为 400 时,生物质中的

挥发相主要是以均相成核的方式沉积于壁面,并存在颗粒间的凝并长大;当温度为 520 时,由于热边界层减弱,颗粒间的凝并增强,氯化钾颗粒以冷凝成核沉积与熔融粘附两种方式存在;温度升高至 600 时,壁面的颗粒熔融成大块颗粒,且对壁面造成了明显腐蚀。

### 参考文献:

- [1] Garba M, Ingham D, Ma L, et al. Prediction of potassium chloride sulfation and its effect on deposition in biomass-fired boilers[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(11): 6501-6508.
- [2] Jensen J R, Nielsen L B, Schultz-Møller C, et al. The nucleation of aerosols in flue gases with a high content of alkali: A laboratory study[J]. *Aerosol Science & Technology*, 2000, 33(6): 490-509.
- [3] Michelsen H P, Frandsen F, Dam-Johansen K, et al. Deposition and high temperature corrosion in a 10 MW straw fired boiler[J]. *Fuel Processing Technology*, 1998, 54(1): 95-108.
- [4] Hansen L A, Nielsen H P, Frandsen F J, et al. Influence of deposit formation on corrosion at a straw-fired boiler[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 64(1): 189-209.
- [5] Jensen P A, Frandsen F J, Hansen J, et al. SEM investigation of superheater deposits from biomass-fired boilers[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(2): 378-384.
- [6] Johansen J M, Jakobsen J G, Frandsen F J, et al. Release of K, Cl, and S during pyrolysis and combustion of high-chlorine biomass[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(11): 4961-4971.
- [7] 吴 鹏. 生物质热转化过程中氯的迁徙规律研究[D]. 杭州: 浙江大学能源工程学院, 2013.  
Wu Peng. Study of the Migration Patterns of Chlorine During the Thermal Conversion of Biomass[D]. Hangzhou: College of Energy Engineering, Zhejiang University, 2013(in Chinese).
- [8] Larsen O H, Henriksen N, Inselmann S, et al. The influence of boiler design and process conditions on fouling and corrosion in straw and coal/straw-fired ultra supercritical power plants[C]// *The Ninth European Bioenergy Conference*. Copenhagen, Denmark, 1996.