

玉米芯生物质灰的物理化学特性

姚锡文, 许开立, 王文菁, 张秀敏

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用X射线荧光光谱、X射线衍射、扫描电镜、粒度分析等实验方法研究了不同灰化温度(600℃和815℃)下制得的玉米芯灰的理化特性. 利用马弗炉灼烧实验考察了灰化温度和保温时间对灰分量的影响, 并通过扫描电镜-能谱联用技术对生物质气化站现场采集的玉米芯灰的灰成分和灰形态进行了分析. 研究发现, 灰化温度对灰粒度、灰分量、灰成分、灰形态和物相变化均有明显影响, 但对积灰结渣特性影响不明显; 灰的主要组成元素为钾和氯, 玉米芯热解气化排放钾的主要形式是氯化钾; 灰表面的形态各异, 600℃灰化时形成絮状的大颗粒, 815℃时灰表面发生软化熔融, 絮状物减少. 该研究可为生物质燃料经热化学转化后的燃气净化及生物质灰的综合利用提供指导.

关 键 词: 玉米芯; 生物质灰; 灰化温度; 热解气化; 灰特性

中图分类号: TK 6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2016)01-0100-05

Physicochemical Characteristics of Corn Cob Biomass Ash

YAO Xi-wen, XU Kai-li, WANG Wen-jing, ZHANG Xiu-min

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: XU Kai-li, E-mail: kaili_xu@aliyun.com)

Abstract: The physicochemical characteristics of corn cob ash obtained at different ashing temperatures (600℃ and 815℃) were studied with X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffraction, scanning electronic microscopy and grading analysis. Muffle furnace burning experiment was adopted to study the influence of ashing temperature and holding time on ash content. The ash composition and morphology of the fly ash samples collected from biomass gasification station were analyzed by using scanning electron microscopy (SEM) and energy disperse X-ray microanalysis (EDX). The results indicated that ashing temperature has a remarkable effect on the ash granularity, content, composition, morphology and phase composition, but has no obvious effects on the fouling and slagging characteristics. The main component elements of ash are potassium and chlorine, which means that the major existent form of potassium is potassium chloride in the pyrolysis and gasification process of corn cob. The morphology of ash surface is in different shapes. Flocculent large particles were formed at the ashing temperature of 600℃, while the ash surface happens to soften and fuse, and the flocculent particles decreases at 815℃. Above research results can provide guidance not only for the purification of gas obtained from the thermal chemical conversion of biomass fuel, but also for the comprehensive utilization of biomass ash.

Key words: corn cob; biomass ash; ashing temperature; pyrolysis and gasification; ash characteristics

生物质能是一种可再生的清洁能源, 生物质经过热化学转化技术可获得气、液和固态的多种能源产物, 经热化学转换利用后, 残留的无机物质

就是生物质灰, 生物质灰是生物质热解气化的副产物, 对生物质能利用过程产生重要影响. 例如, 常见生物质燃料灰的软化温度都非常低, 生物质

收稿日期: 2014-11-10

基金项目: 农业部农村能源综合建设项目(2014-28); 辽宁省自然科学基金资助项目(2013020137).

作者简介: 姚锡文(1987-), 男, 山东五莲人, 东北大学博士研究生; 许开立(1965-), 男, 山东郓城人, 东北大学教授, 博士生导师.

灰中的 Na、K、Ca 等碱金属和含氯成分,很容易对锅炉造成积灰、磨损、腐蚀、结渣等危害^[1].

目前,国内外学者在生物质灰方面的研究取得了一定的成果,Scala 等^[2]利用 SEM-EDX 方法研究了生物质在流化床燃烧后的飞灰形貌及灰分组成;Labbe 等^[3]利用近红外光谱分析对红橡木、黄杨木和胡桃木的灰分和含碳量进行了快速测定;Teixeira 等^[4]研究了秸秆、橄榄枝和木材等与煤共燃飞灰的结渣特性;Vassilev 等^[5]对多种生物质灰的矿物组成进行了分析.米铁等^[6]采用灰成分分析及 X 射线衍射对甘蔗渣、松木屑、花生壳等生物质灰特性进行了研究;欧阳东等^[7]对稻壳灰的显微结构及形态进行了研究.

玉米是中国主要的农作物之一.在以玉米芯为燃料的生物质气化系统中,玉米芯气化灰很容易与焦油黏结,造成生物质气化设备堵塞,腐蚀管道,可能引起燃气泄漏,进而引发火灾、爆炸和中毒等.本研究以玉米芯气化灰为例,研究玉米芯灰的理化特性,以期优化除灰降尘技术、提高燃气净化率及设备利用率奠定基础,也为热化学转化后的玉米芯灰的综合利用提供指导.

1 实验部分

1.1 实验原料

选用沈阳辽中县黄土坎村生物质气化站的玉米芯为原料制取生物质灰,并于生物质气化站现场旋风除尘器底部采得玉米芯气化灰.为了确定不同灰化温度对生物质灰理化特性的影响,参照国家煤灰分量分析标准(GB/T212—2001)和美国 ASTM 制定的生物质灰分标准中的规定温度,将玉米芯置于马弗炉中,分别在 600 ℃和 815 ℃下制取玉米芯灰,保温时间对应相应标准要求的时间.试样的工业和元素分析如表 1 所示.

1.2 实验设备和实验内容

采用德国蔡司公司的 Ultra Plus 型场发射扫描电镜和 X 射线能谱仪分析灰形态和元素组成;采用济南微纳公司的 Winner 99 显微颗粒图像

表 1 玉米芯的工业和元素分析 (质量分数)

Table 1 Proximate and elemental analysis results of corn cob (mass fraction) %

工业分析				元素分析					
V_{ad}	M_{ad}	FC_{ad}	A_{ad}	C	H	O	N	S	
73.5	7.2	14.8	4.6	44.7	5.4	40.5	0.8	0.1	

注: V 表示挥发分; M 表示水分; FC 表示固定碳; A 为灰分; 下标 ad 表示空气干燥基。

分析仪分析灰粒度;采用日本理学公司的 ZSX100e 型 X 射线荧光谱仪进行成分分析;采用荷兰帕纳科公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪研究灰的微晶结构;利用江苏东台市双宇电炉厂的 SX2-15-12 型马弗炉灼烧制灰.

2 结果及讨论

2.1 气化站玉米芯飞灰的微观形态及能谱分析

利用扫描电镜 (SEM) 和能谱分析 (EDX) 联用技术直观地观察了气化站玉米芯飞灰微观形态特征,分析了其主要组成元素及其质量分数,所测得谱图如图 1 所示,元素分析结果见表 2.

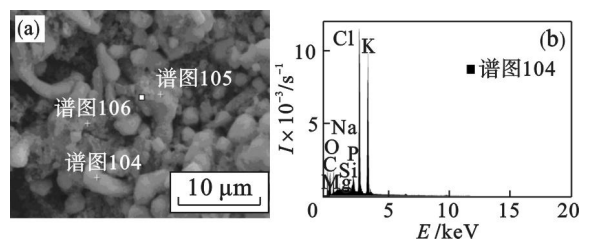


图 1 玉米芯飞灰颗粒表面 SEM/EDS 分析
Fig. 1 The SEM/EDS analysis results of corn cob ash particle surface
(a)—SEM; (b)—EDS 分析.

表 2 不同测点元素组成及质量分数

Table 2 The elements composition and mass fraction of different measure points %

元素	测点 1		测点 2		测点 3	
	w	x	w	x	w	x
K	44.76	34.18	43.96	33.63	43.34	32.18
Cl	34.48	28.92	35.60	30.17	32.64	26.72
O	14.15	26.24	13.16	24.33	16.34	29.21
Na	0.21	0.29	0.23	0.30	0.34	0.43
C	4.28	8.16	4.57	8.89	4.36	8.34
Mg	0.38	0.44	0.43	0.53	0.62	0.74
P	0.89	0.90	0.26	0.24	0.59	0.55
Si	0.85	0.87	1.79	1.91	1.78	1.84

结合图 1 和表 2 得出以下结果:

1) 玉米芯在气化炉内经热解气化后的飞灰样品中的主要元素为 K 和 Cl,其余为 C、O、Na、Mg、Si 和 P.由此推测玉米芯飞灰表面可能含有大量 KCl,玉米芯飞灰中含较多的 K 元素,因而可以考虑其灰分的综合利用,如制作肥料,玉米芯灰中含量较高的氯元素还可以促进含钾化合物的流动性.

2) 碱金属元素 Na 的含量远低于 K 的含量,这与 Wigmans 等^[8]研究碱金属固留问题时得出的结论一致.这可能是因为焦炭燃烧过程中,大

量的 K 和 C 相结合,造成 K 元素较难挥发,而 Na_2O , NaCl 等含 Na 的化合物则较易挥发。

3) 玉米芯灰中含有大量的碱金属和氯元素,而碱金属含量和氯含量越高,其生物质灰熔点越低,致使燃料更易积灰结渣。

通过实验观察了玉米芯灰粒的表面扫描电镜图像,如图 2 所示。从图 2 看出,玉米芯灰粒的形态各异,以不规则形态居多,而且电镜扫描图像显示,玉米芯灰中存在明显的大颗粒渣块,说明部分玉米芯燃烧不充分,灰中仍有少量可燃物成分,如未燃尽的炭粒等,这在能谱分析玉米芯灰元素组成时也检测到了部分碳元素的存在。

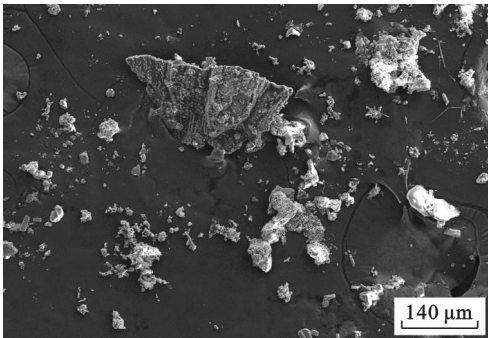


图 2 玉米芯飞灰颗粒扫描电镜图像
Fig. 2 The SEM images of fly ash particles of corn cob

2.2 灰化温度和保温时间对灰分量的影响

为了研究不同灰化温度和灼烧时间对灰分量造成的影响,将适量玉米芯试样分别在 600 ℃ 下灼烧 2 和 4 h,在 815 ℃ 下灼烧 2,4 和 6 h,灼烧完毕后取出称重,并对其进行拍照观察,得到不同灰化温度和保温时间下的灰分量,见表 3。

表 3 不同灰化温度和时间条件下玉米芯的灰分含量
Table 3 Ash content of corn cob under different ashing temperatures and time

实验条件	坩埚重/g	灼烧前/g	灼烧后/g	灰分质量分数/%
600 ℃ 2 h	70.319 3	79.483 2	72.404 3	22.75
600 ℃ 4 h	71.526 7	81.219 0	72.448 9	9.51
815 ℃ 2 h	72.482 9	82.972 4	74.475 0	18.99
815 ℃ 4 h	71.412 6	80.190 4	72.109 4	7.94
815 ℃ 6 h	70.429 2	81.754 6	71.202 3	6.83

表 4 不同温度下玉米芯灰的粒度分析结果
Table 4 The granularity analysis results of corn cob ash under different temperatures

温度/℃	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{25}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{75}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	球形度 Q	长宽比 L	比表面积 $S/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
600	2.1	4.3	14.3	18.4	20.6	0.849	0.863	3 915.785
815	2.0	3.5	8.2	19.5	21.7	0.846	0.928	4 686.362

注: D_{10} 表示 10% 颗粒粒径在该值以下; D_{25} 表示 25% 颗粒粒径在该值以下,以此类推。

由表 3 可知,相同保温时间下,600 ℃ 的灰分量明显比 815 ℃ 时高,这是因为 600 ℃ 的灰化温度太低导致生物质燃烧不充分,灰中还含有一定量的可燃物成分;而且相同灰化温度下,保温时间越久,生物质燃烧越充分,并且许多以有机物形式存在的无机元素更容易挥发,说明灰化温度越高,保温时间越久,玉米芯灰的灰分量越低。

不同条件下玉米芯灼烧后的形貌对比如图 3 所示。从图 3 看出,在 815 ℃ 下灼烧 2 h 的玉米芯灰的结渣现象比 600 ℃ 下灼烧 2 h 得到的玉米芯灰的结渣现象明显,而且随着保温时间的增加,灰分越来越少,这可能是高温下无机盐蒸发所致。

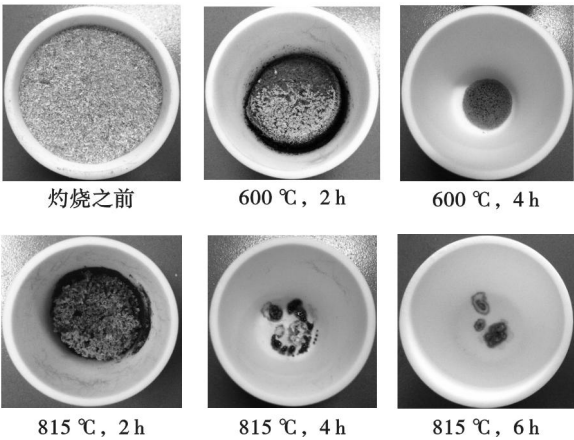


图 3 玉米芯灼烧后的表观形貌
Fig. 3 Apparent morphology of corn cob after calcination

2.3 灰化温度对玉米芯飞灰粒度的影响

先将玉米芯置于马弗炉中,分别在 600 ℃ 和 815 ℃ 下制取玉米芯灰,保温时间对应相应标准要求的时间。将灰样经 0.174 mm 筛子过筛,利用 Winner 99 显微颗粒图像分析仪分别对 600 ℃ 和 815 ℃ 玉米芯灰进行粒度分析,结果如表 4 所示。分析表 4 可知,815 ℃ 的玉米芯灰的中位径为 8.2 μm ,而 600 ℃ 灰的中位径为 14.3 μm ,且 815 ℃ 灰总体的比表面积远大于 600 ℃ 灰,这说明灰化温度越高,颗粒的粒度越小,在气化设备中越容易积灰,对于除灰降尘工作更难。

2.4 灰化温度对灰分组成的影响

利用 X 射线荧光光谱仪分别对 600 ℃ 灰和

815 ℃灰进行成分分析,结果见表 5. 由表 5 可知,不同温度下的玉米芯灰的无机物质的含量不同.

600 ℃灰和 815 ℃灰成分中主要的碱金属元素是钾和钠,热解过程中钾和钠都具有很高的移动性.

表 5 不同灰化温度下玉米芯灰的灰成分(质量分数)

Table 5 The ash composition of corn cob under different ashing temperatures(mass fraction) %

试样	SiO ₂	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	Cl
600 ℃灰	25. 62	29. 74	5. 18	6. 65	7. 29	0. 96	2. 68	4. 63	0. 26	13. 26
815 ℃灰	25. 90	23. 26	6. 74	6. 32	6. 43	0. 79	2. 56	4. 79	0. 25	10. 87

进一步分析表 5 得出:

- 1) 碱金属 K 和 Na 的含量随着灰化温度的升高而降低,且 815 ℃灰化温度下 K 的蒸发量高于 Na,这是由于 Na 可与 SiO₂ 反应生成 Na₂SiO₄, 降低了 Na 元素的蒸发量.
- 2) 灰化温度升高,氯元素含量明显降低,这与 Scott 等^[9]得出的结论一致. 氯在植物生长中主要以氯离子形式存在,具有高度挥发性,热解过程中,氯会优先与钾、钠等构成活泼的碱金属氯化物,如氯化钾、氯化钠等.
- 3) Ca, Si 的含量在不同灰化温度下未见明显变化,这是因为生物质中的含钙化合物具有很高的稳定性,在热解过程中不易挥发,而硅为惰性元素,经过热解几乎全部在残留物质中.

2. 5 灰化温度对灰晶相结构的影响

采用荷兰帕纳科公司生产的 X' Pert Pro 多晶 X 射线衍射仪对灰样进行测试,衍射参数如下:Cu 靶 K α 射线源, Ni 滤波, 衍射波长 $\lambda = 0. 154\ 059\ 8\ \text{nm}$, 扫描角度 $2\theta = 5^{\circ} \sim 90^{\circ}$, 扫描步长 $0. 033^{\circ}$, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 $4^{\circ}/\text{min}$. X 射线衍射分析结果如图 4 所示.

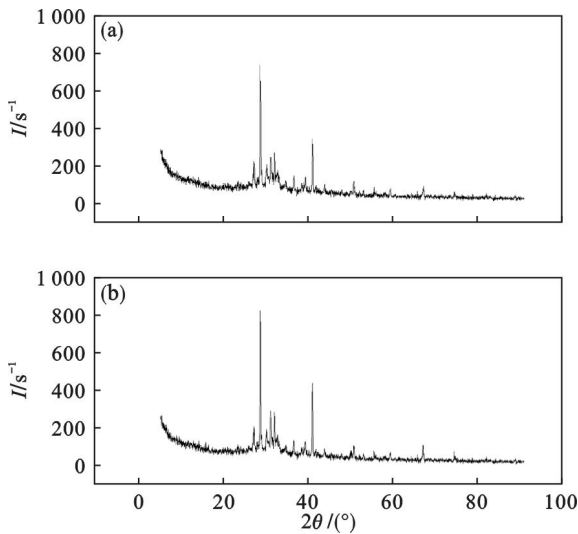


图 4 不同灰化温度下玉米芯灰的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of corn cob ash under different ashing temperatures

(a)—815 ℃; (b)—600 ℃.

从图 4 看出,在玉米芯灰的 XRD 图中主要存在如下结晶相:KCl($2\theta = 28. 32^{\circ}, 38. 67^{\circ}, 40. 46^{\circ}, 43. 28^{\circ}, 50. 16^{\circ}, 66. 36^{\circ}$); K₂SO₄ ($2\theta = 29. 12^{\circ}, 30. 88^{\circ}, 32. 65^{\circ}$); KHCO₃ ($2\theta = 29. 58^{\circ}, 34. 32^{\circ}, 58. 77^{\circ}$); Na₂CO₃ ($2\theta = 50. 20^{\circ}, 54. 87^{\circ}$); KAlSiO₄ ($2\theta = 15. 37^{\circ}, 36. 89^{\circ}$); SiO₂ ($2\theta = 22. 36^{\circ}, 27. 45^{\circ}, 60. 02^{\circ}, 68. 20^{\circ}$); KAlSi₂O₆ ($2\theta = 24. 56^{\circ}, 33. 67^{\circ}$); CaCO₃ ($2\theta = 21. 30^{\circ}$). 对于 600 ℃的灰,815 ℃灰的 XRD 形状与其基本相同,但结晶相的强度减弱,说明灰化温度不同,物相转移对于灰中矿物质组分性质的影响也不同.

KCl 的衍射峰强度明显减弱,说明 600 ℃以上,玉米芯气化过程中排放 K 的主要形式是 KCl,高温蒸汽压升高是造成 KCl 进入气相的主要途径,这对设备造成的腐蚀不容忽视.

2. 6 玉米芯灰的结渣特性研究

基于灰成分的灰结渣特性的判别指标主要有碱酸比、硅铝比($m(\text{SiO}_2)/m(\text{Al}_2\text{O}_3)$)、硅比和碱性指数等^[10],这些判别指标在一定程度上预示了灰的结渣倾向.

参照文献[10]中的积灰、结渣特性判别指标的计算公式,基于灰成分对 600 ℃和 815 ℃的玉米芯灰的结渣特性进行研究,判别结果见表 6.

表 6 玉米芯灰的结渣判别指数计算结果

Table 6 The slagging distinguish index calculation results of corn cob ash

试样	结渣判别指数				
	硅铝比	碱酸比	碱金属含量	硅比	H_w
600 ℃灰	9. 56	1. 74	37. 03	66. 36	7. 29
815 ℃灰	10. 12	1. 52	29. 69	65. 16	6. 43

从硅比判别指标来看,600 ℃灰大于 66. 1 且小于 78. 8,属于中等结渣,815 ℃灰小于 66. 1,结渣程度严重;而从碱金属含量、碱酸比、硅铝比和灰玷污指数 H_w 指标来看,600 ℃和 815 ℃下的灰的结渣特性相似,这说明灰化温度对玉米芯灰的结渣特性影响不明显.

2. 7 不同灰化温度下玉米芯灰的灰形态分析

利用 Ultra Plus 型场发射扫描电镜对灰的形

态进行观察,结果如图 5 所示.

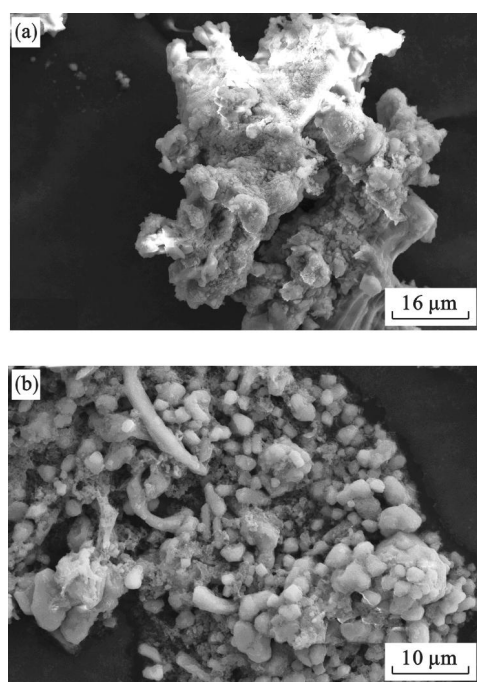


图 5 不同灰化温度下玉米芯灰的电镜扫描图像
Fig. 5 The SEM images of corn cob ash under different ashing temperatures

(a)—600 °C; (b)—815 °C.

对比观察图 5a 和图 5b 得出:

1) 不同灰化温度下玉米芯灰的表面形态存在显著差异. 灰形态各异反映出生物质中无机元素存在形式的复杂性. 从图 5a 看出, 玉米芯灰中有许多凸起, 这主要是因为组成生物质灰的硅铝元素主要以玻璃体形式存在生成石英结构.

2) 玉米芯在 600 °C 低温灰化时, 灰表面存在大量熔点较低的碱金属盐, 使灰表面易发生黏结, 吸附小颗粒, 形成一些较大的团聚体或絮状物, 而观察图 5b 发现, 在 815 °C 时玉米芯灰发生软化变形, 絮状物减少, 冷却后的灰粒表面呈现许多规则的近似圆球状的熔融小颗粒.

3 结 论

1) 生物质气化站玉米芯飞灰中存在明显的大颗粒渣块, 说明玉米芯气化燃烧不充分, 灰中仍有少量可燃物成分, 如未燃尽的炭粒等.

2) 灰化温度越高, 保温时间越长, 灰分量越低; 815 °C 和 600 °C 灰的中位径分别为 8.2 μm 和 14.3 μm, 且 815 °C 灰的比表面积远大于 600 °C 灰, 说明灰化温度越高, 灰粒的粒度越小.

3) 灰化温度升高, 碱金属和氯含量明显降低. X 射线衍射谱图表明, 815 °C 玉米芯灰的 KCl 的衍射峰强度明显减弱; 灰化温度对玉米芯灰的积灰、结渣特性的影响规律不明显.

4) 600 °C 玉米芯灰的表面存在较多凸起, 而 815 °C 时灰表面发生软化熔融, 絮状物减少, 呈现许多形状规则的近似圆球状的熔融小颗粒.

参考文献:

- [1] Umamaheswaran K, Batra V S. Physio-chemical characterization of India biomass ashes [J]. *Fuel*, 2008, 87 (6): 628 – 638.
- [2] Scala F, Chirone R. An SEM/EDS study of bed agglomerates formed during fluidized bed combustion of three biomass fuels [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2008, 32 (3): 252 – 266.
- [3] Labbe N, Lee S H, Cho H W, et al. Enhanced discrimination and calibration of biomass NIR spectral data using non-linear kernel methods [J]. *Bioresource & Technology*, 2008, 99 (17): 8445 – 8452.
- [4] Teixeira P, Lopes H, Gulyurtlu I, et al. Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2012, 39 (4): 192 – 203.
- [5] Vassilev S V, Baxter D, Andersen L K, et al. An overview of the composition and application of biomass ash. part 2: potential utilization, technological and ecological advantages and challenges [J]. *Fuel*, 2013, 105 (3): 19 – 39.
- [6] 米铁, 陈汉平, 吴正舜, 等. 生物质灰化学特性的研究 [J]. *太阳能学报*, 2004, 25 (2): 236 – 239.
(Mi Tie, Chen Han-ping, Wu Zheng-shun, et al. Chemistry characteristic study on biomass ash [J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2004, 25 (2): 236 – 239.)
- [7] 欧阳东, 陈楷. 稻壳灰显微结构的研究 [J]. *材料科学与工程学报*, 2003, 21 (5): 647 – 650.
(Ouyang Dong, Chen Kai. Study on the microstructure of rice husk ash [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2003, 21 (5): 647 – 650.)
- [8] Wigmans T, Doorn J V, Moulijn J A. Temperature programmed desorption study of Na₂CO₃-containing activated carbon [J]. *Fuel*, 1983, 62 (2): 190 – 195.
- [9] Turn S Q, Kinoshita C M, Ishimura D M, et al. The fate inorganic constituents of biomass in fluidized bed gasification [J]. *Fuel*, 1998, 77 (3): 135 – 146.
- [10] 曹小伟. 生物质气流床气化特性及半焦气化动力学研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
(Cao Xiao-wei. Research on characteristics of biomass entrained flow gasification and char gasification kinetics [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.)