

DOI: 10.7652/xjtuxb201506023

糠醛渣流化床燃烧过程中床料粘结机理研究

李皓宇, 刘敬樟

(中国科学院工程热物理研究所, 100190, 北京)

摘要: 为了研究糠醛渣流化床燃烧过程中床料粘结机理,在小型鼓泡流化床实验装置上,以石英砂作为床料,对糠醛渣在不同温度(750、800、850、900 °C)下燃烧过程中床料的粘结现象进行了实验研究并对其机理进行了探讨。实验结果表明:在实验时间范围内(6 h),只有900 °C工况出现了床料粘结失流现象。通过对实验后的床料和结团分别进行X射线衍射(XRD)和扫描式电子显微镜/射线能谱仪(SEM/EDS)分析表明,不同温度下床料粘结失流特性不同的根本原因在于糠醛渣灰中主要碱金属钾盐存在的形式不同,750 °C为KCl,800 °C为KCl和K₂SO₄混合物,800 °C以上则为含碱金属钾的复杂硅铝和硅钙化合物,而复杂化合物的熔点在900 °C左右。因此,说明含碱金属钾的复杂硅铝和硅钙化合物熔融对糠醛渣流态化燃烧床料粘结失流具有重要作用。实验结果对糠醛渣流化床锅炉燃烧温度的选取具有较重要的参考价值。

关键词: 糠醛渣;温度;床料粘结失流;流化床

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2015)06-0145-06

Mechanism of Bed Material Agglomeration During Fluidized Bed Combustion of Furfural Residues

LI Haoyu, LIU Jingzhang

(Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: Experiments are carried out in a bench-scale bubbling fluidized bed with silica sand at different bed temperature (750, 800, 850, and 900 °C) to study the mechanism of bed material agglomeration during fluidization combustion of furfural residues. The results show that bed agglomeration and defluidization only take place at 900 °C during the experiment period (6 hours). XRD and SEM/EDS analyses on bed materials and agglomerate samples discharged from the bed after combustion show that the main reason that makes the fluidized bed have different characteristics of bed agglomeration and defluidization is the different composition of alkali metal potassium salt in furfural residue ash at different bed temperature. The main composition of alkali metal potassium salt is KCl at 750 °C, a mixture of KCl and K₂SO₄ at 800 °C, and a complex containing alkali metal potassium silicate compounds with Al and Ca above 800 °C. The melting point of the complex is about 900 °C. Thus, the melting of this complex compounds plays an important role in agglomeration and defluidization during combustion of furfural residue in fluidized bed. These results have certain reference value for choosing combustion temperature in furfural residue fluidization bed boiler.

Keywords: furfural residue; temperature; bed agglomeration and defluidization; fluidized bed

收稿日期: 2014-10-25。 作者简介: 李皓宇(1985—),男,助理研究员。 基金项目: 中国科学院国际合作局对外合作重点资助项目(GJHZ201301)。

网络出版时间: 2015-04-29

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20150429.1437.004.html>

糠醛渣是玉米芯水解生成糠醛(呋喃甲醛)的副产品,是生物质废弃物中的一种。我国既是糠醛生产大国又是出口大国,目前糠醛年产量近 30 万 t,废渣产量每年就达约 300 万 t 以上,糠醛废渣一般采取填埋或堆积的处理方式,这不仅占用了较多宝贵的土地资源,还会对环境造成污染,因此废渣的处理成了目前制约糠醛行业发展的瓶颈。由于糠醛废渣含有大量纤维素,因此是很值得利用的资源,如以其作为锅炉的燃料,生产蒸汽再用到糠醛生产中,将实现生产的循环经济。因此,对糠醛废渣的有效利用,既可以避免废弃资源的浪费,还可以减少对环境的危害^[1]。

流化床燃烧技术具有较高的燃烧效率、良好的燃料适应性和优越的环保性能,作为一种高效率、低污染燃烧技术,在国内外已得到广泛应用。同样流化床燃烧技术也适合含水率很高,发热量较低的糠醛渣燃烧。与燃煤流化床相比,由于生物质中含有较高的碱金属(K、Na)和碱土金属(Mg、Fe)元素,所以在流化床燃烧条件下,容易产生低熔点共晶化合物将床料颗粒粘结在一起,影响流化质量,从而引起炉内温度分布不均匀,严重时将会导致结焦,从而影响锅炉的正常运行^[2-4]。温度是影响床料粘结的最主要因素^[5-6]。目前国内外许多学者对秸秆类生物

质在不同温度下燃烧炉内床料粘结失流问题进行了研究^[7-10],但是有关糠醛渣的研究却鲜见报到。

因此,本文以常用的石英砂颗粒为床料,在温度 750~900 ℃ 范围内,进行糠醛渣在鼓泡流化床中燃烧粘结特性实验研究。通过对实验后的床料和结团分别进行 X 射线衍射(XRD)和扫描式电子显微镜/射线能谱仪(SEM/EDS)分析,研究糠醛渣流化床在不同温度下燃烧粘结机理,旨在为糠醛渣流化床直燃锅炉设计提供较重要的参考依据。

1 实 验

1.1 实验原料

实验糠醛渣取自河北某糠醛生产厂,形状为粉末状,呈褐色,实验前取出大粒径块后,粒径范围为 0.1~5 mm,其工业分析、元素分析及热值见表 1。

糠醛渣灰成分见表 2,制灰温度为 700 ℃,表中 KCl 含量计算方法见文献[11],结果表明低温下糠醛渣灰中的钾盐主要以氯化物形式存在。

采用等离子体发射光谱仪对糠醛渣的无机元素进行分析,结果见表 3。由表可见,糠醛渣含有较多的碱金属 K 和碱土金属 Ca 和 Al。实验过程中启动床料为石英砂,床料粒径为 0.25~0.355 mm,实验过程中静止高度为 300 mm。

表 1 糠醛渣的工业分析与元素分析

$w/\%$										干基低温发热量
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	O_{ad}	S_{ad}	Cl_{ad}	$/MJ \cdot kg^{-1}$
0.54	8.86	65.47	25.13	50.40	5.12	0.52	33.42	1.14	0.48	18.77

表 2 糠醛渣灰成分分析

$w/\%$									
SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	KCl	$NaCl$	TiO_2
56.32	4.49	1.51	3.62	1.64	1.37	0.54	28.70	1.67	0.04

表 3 糠醛渣无机元素分析

$w/\%$								
Al	Mg	Ca	S	Fe	K	Na	P	Si
1 775	839.9	2 981	12 563	1 067	14 990	1 043	491.9	10 366

1.2 实验装置

鼓泡流化床实验装置如图 1 所示,该实验台由温控系统、送风系统、给料系统、测压系统和流化床等部分组成。主体反应器内径为 100 mm、高为 1 750 mm,外部为带电加热丝的保温材料,流化床反应器内温度通过调节电加热丝的功率来进行控制。实验过程所需流化风由空气压缩机经冷干机进入燃烧室,采用质量流量计对其进行调节和控制。沿流化床反应器高度方向分别布置了 10 个温度和

压力测点。实验过程中给料量、流化风量、压差以及温度的测量数据由安捷伦数据采集器采集和保存。

1.3 实验工况及方法

根据流化床燃烧温度,将实验分为 4 个燃烧工况,分别为 750 ℃(工况 1)、800 ℃(工况 2)、850 ℃(工况 3)以及 900 ℃(工况 4),主要考察不同温度下糠醛渣燃烧粘结特性。实验过程中,4 个工况的给料量、流化风量以及过量空气系数都相同,分别为 0.6 kg·h⁻¹、1.8 m³·h⁻¹以及 1.4。

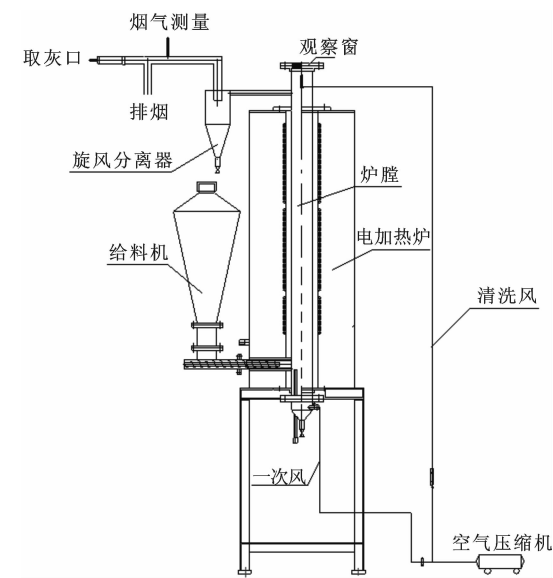


图 1 鼓泡流化床实验装置简图

在实验开始时,用电加热丝预热床料,当温度达到 600 ℃时,开始加入糠醛渣,调节电加热丝功率使温度达到工况设定值,当流化床反应器内温度稳定后,开始记录实验有关数据。实验过程中,通过观察床内密相区压差和炉膛温度的变化情况,掌握床内流化情况和失流时间^[12]。当密相区压降急剧下降并同时温度急剧上升时停止实验,如未出现上述现象,则实验运行 6 h 后停止。实验结束后,为研究床料粘结原因,对实验后排出床料进行 XRD 和 SEM/EDS 检测分析。

2 实验结果与分析

实验过程中,工况 1~3 运行了 6 h 后床内的流化状态依然保持良好,而工况 4 运行时间累积到 40 min,流化失败。图 2 给出了工况 1~4 实验后不同粒度范围的床料颗粒占总床料的比例 a 。由图可见,温度越高大颗粒比例越大,而工况 4 床料颗粒粒径较其他工况下的都小是因为运行时间短所致。根据上述现象分析,不同温度下床料同生物质灰反应

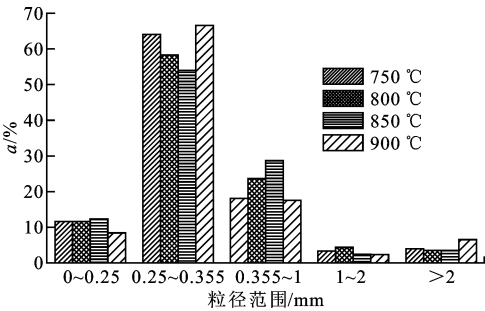
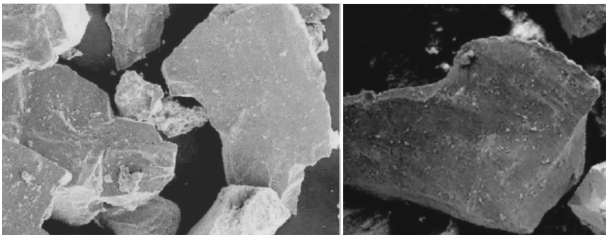


图 2 实验后工况 1~4 床料粒径分布

形成结团具有不同的粘结机理。为了进一步分析不同温度下的粘结机理,对实验后的床料进行 XRD 和 SEM/EDS 分析^[13]。

2.1 工况 1 床料特性分析

图 3 为工况 1 实验后床料颗粒表面的 SEM 分析,从两个不同放大倍数的照片中可以看出,工况 1 中的床料颗粒依然保有原来的形貌,发现了少量颗粒表面粘附有熔融状的小颗粒。这是因为燃料燃烧带来的热点效益,局部高温使得灰粘结床料颗粒,出现这种粘结的机会是比较小的^[14]。对熔融物质进行 EDS 分析,见表 4。结果表明:熔融物质的元素组成及含量与糠醛渣燃料灰相近,并且其中 K 和 Cl 元素的物质的量之比接近 1。因此,说明在 750 ℃燃烧条件下,灰中的钾盐主要以氯化物形式存在。这是因为碱金属离子优先与 Cl 离子结合,剩余的部分再与其他离子结合。



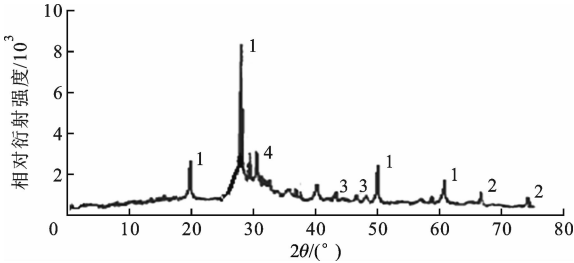
(a)放大 200 倍 (b)放大 400 倍

图 3 工况 1 实验后床料颗粒表面的 SEM 分析

表 4 工况 1 实验后床料颗粒表面粘结物 EDX 分析

w/ %					
O	Si	K	Cl	Al	Ca
36.54	24.47	18.23	13.89	2.66	4.21

利用 X 射线衍射仪对实验后床料的物相成分进行分析,结果如图 4 所示。可以看出,床料主要成分是 SiO₂,几乎不含 K、Na 等碱金属以及 Ca、Mg 等碱土金属元素晶相,基本与实验前床料成分相一致。



1: SiO₂; 2: KCl; 3: CaSiO₃; 4: KAl(SiO₃)₂

图 4 工况 1 实验后床料的 XRD 分析图谱

从上面的实验结果可以看出,在 750 ℃工况下,由于糠醛渣灰中的易熔碱金属盐以氯化物形式存在,而 KCl 和 NaCl 的熔融温度为 770 ℃^[15],所以使

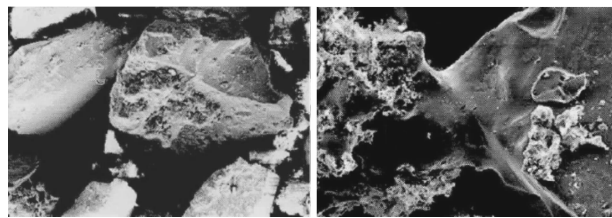
得灰中易熔的碱金属在床料中的累积份额非常小,主要以飞灰形式离开炉膛。因此,工况 1 可以长期稳定运行而不出现失流现象。

2.2 工况 2 床料特性分析

图 5 为工况 2 实验后床料颗粒表面的 SEM 分析,可以看出,床料颗粒表面附着较多的颗粒物,质地疏松,呈现熔融状态,并将少量颗粒粘结在一起。对粘附物进行 EDS 分析,见表 5。结果表明:粘附物中有大量的 K、Si、S、O 元素,还有少量的 Cl、Ca、Al 等元素,并且 Cl 元素含量对比表 5 有大幅度的减少。如果粘附物中 K 大部分由 KCl 和 K₂SO₄ 构成^[15],有

F = (2n_S + n_{Cl})/n_K = 1 (1)

式中:F 为比例系数;n(S)为 S 的量;n(Cl)为 Cl 的量;n(K)为 K 的量。



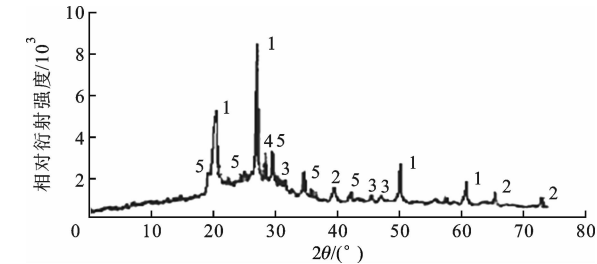
(a)放大 200 倍 (b)放大 400 倍

图 5 工况 2 实验后床料颗粒表面的 SEM 分析

表 5 工况 2 实验后床料颗粒表面粘结物的 EDX 分析

w/%						
O	Si	K	Cl	Al	Ca	S
48.25	22.57	13.78	3.73	3.14	4.21	4.32

由表 5 可见,工况 2 下 F≈1,因此说明粘附物中富集的 K 主要是以 KCl 和 K₂SO₄ 形式存在。对实验后的床料进行 XRD 分析,结果如图 6 所示。

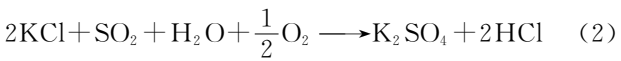


1:SiO₂;2:KCl;3:CaSiO₃;4:KAl(SiO₃)₂;5:K₂SO₄

图 6 工况 2 实验后床料的 XRD 分析图谱

可以看出,检测出的主要物相为 SiO₂,还有少量的 KCl 和 K₂SO₄ 等物质,并且 K₂SO₄ 峰强于 KCl 峰,进一步验证了上述推断。由表 3 可见,糠醛渣灰中的钾盐以 KCl 形式存在,而 800℃ 工况下出现大量 K₂SO₄ 的原因是高温下 KCl 易挥发,并且随

KCl 蒸汽压的升高而加快,气态的 KCl 能与水蒸气和 SO₂ 在高温环境下通过快速的均相反应得到 K₂SO₄,具体反应方程式为

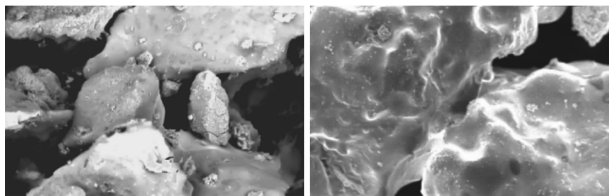


然而上述反应方程式在 KCl 为固相时反应速度却极慢^[16]。

从上面的实验结果可以看出,在 800℃ 工况下,部分床料颗粒粘结主要是由 KCl 和 K₂SO₄ 的共熔所造成^[14],床内没有出现失流现象是因为共熔物的粘性力小于床料气泡的破碎力的作用。因此,如果进一步提高风速,可使工况 2 长期稳定运行不出现失流现象。

2.3 工况 3 床料特性分析

图 7 为工况 3 实验后床料颗粒表面的 SEM 分析,可以看出,床料颗粒表面被絮状粘结物覆盖,粘结物表面光滑,粘结体比较紧实。对床料颗粒上的覆盖物进行 EDS 分析,见表 6。结果表明:覆盖层含有 K、Si、O、Ca、Al 等元素,几乎没有 Cl 和 S 元素。



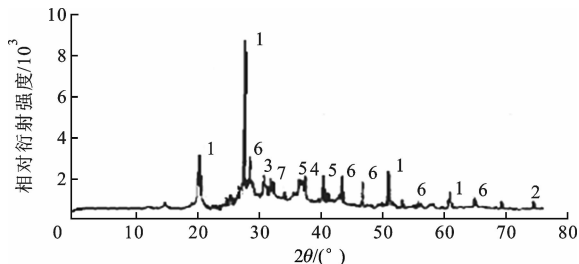
(a)放大 200 倍 (b)放大 400 倍

图 7 工况 3 实验后床料颗粒表面的 SEM 分析

表 6 工况 3 实验后床料颗粒表面粘结物的 EDX 分析

w/%					
O	Si	K	Al	Ca	Mg
54.51	25.64	6.78	3.65	4.85	4.57

对实验后床料进行 XRD 分析,结果如图 8 所示。



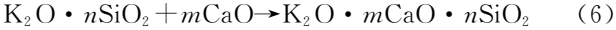
1:SiO₂;2:KCl;3:CaSiO₃;4:KAl(SiO₃)₂;

5:K₂SO₄;6:KAlSi₃O₈;7:K₄CaSi₃O₉

图 8 工况 3 实验后床料的 XRD 分析图谱

可以看出,床料晶相以 SiO₂ 为主,出现了较多含碱金属 K、Na 的复杂硅铝和硅钙化合物,例如锥辉石、长石等,这些生成物的熔点较高,一般在 900℃ 左

右^[6]。因此,综合 EDS 和 XRD 实验结果,推测糠醛渣灰与床料发生如下反应生成了较高熔点的化合物

$$2\text{KCl}+n\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{K}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2+2\text{HCl}\quad (3)$$


式(3)~(6)在 800℃ 以下几乎不发生反应^[17]。从上面的实验结果和分析可以看出,在 850℃ 工况下,糠醛渣灰与床料(SiO_2)发生反应,在床料颗粒表面生成较高熔点的化合物,其原因是糠醛渣中含有相对较高含量的 Al 和 Ca 等碱土金属,见表 2。该化合物可在糠醛渣灰与反应后的床料颗粒表面之间形成阻断层,阻止床料颗粒与糠醛渣灰反应生产低熔点物质,从而达到了抑制床料颗粒大量团聚。

2.4 工况 4 床料特性分析

在该工况下运行 40 min 后,床层压差急剧下降,同时温度明显上升,床料流化完全被破坏。从冷却后的流化床反应器床料中发现了大量结团颗粒,结团颗粒的结构松散,极易破碎,如图 9 所示。对实验后的粘结块进行 SEM 分析,结果如图 10 所示。

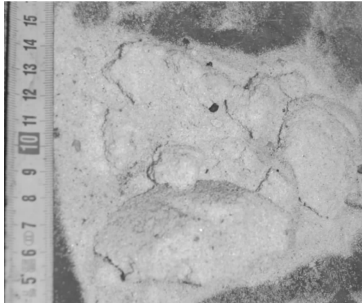


图 9 冷却后的床料照片

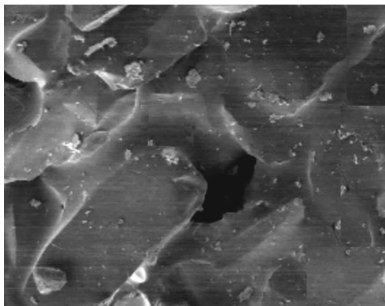


图 10 床料颗粒表面的 SEM 分析

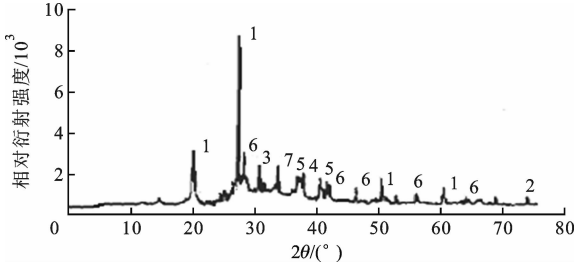
床料颗粒被较厚的熔融物包围,并且在熔融物的紧密粘结下与床料颗粒形成了大的粘结块。从外观上来看,熔融物很严实,可能是熔融后冷凝的结果。利用 EDS 对颗粒之间的熔融物进行分析,见表 7。结果表明,熔融物的元素构成及含量基本与表 6

相同。

表 7 工况 4 实验后床料颗粒表面粘结物的 EDX 分析

$w/\%$					
O	Si	K	Al	Ca	Mg
57.14	26.14	3.27	4.76	4.93	3.76

对实验后的床料进行 XRD 分析,结果如图 11 所示。可以看出,床料的物相组成也基本与图 8 相同。因此,说明该工况下的熔融物为 850℃ 工况下生成的含碱金属 K、Na 的复杂硅铝和硅钙化合物。



1: SiO_2 ; 2: KCl ; 3: CaSiO_3 ; 4: $\text{KAl}(\text{SiO}_3)_2$;
5: K_2SO_4 ; 6: KAlSi_3O_8 ; 7: $\text{K}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$

图 11 工况 4 实验后床料的 XRD 分析图谱

从上面的实验结果可以看出,在 900℃ 工况下床料粘结失流的主要原因是低温下(850℃)生成的含碱金属 K、Na 的复杂硅铝和硅钙化合物在高温下(900℃)熔融,熔融物在床料颗粒的碰撞接触过程中不断在颗粒表面传递,当熔融物积累到一定数量时,就会将床料颗粒粘结在一起形成小粘结块,使得粘结力大于气泡破碎力。因此,床料中的小粘结块就会粘结在一起形成大的粘结块,从而导致失流现象的发生。

3 结 论

在小型鼓泡流化床实验装置上进行了不同温度下糠醛渣燃烧粘结特性研究,通过对实验后床料和结团分别进行分析,得到如下结论。

(1)不同温度下床料粘结失流特性不同的根本原因在于,糠醛渣灰中主要碱金属 K 盐存在的形式不同。

(2)工况 1 糠醛渣灰中碱金属 K 主要以 KCl 形式存在,而 KCl 的熔融温度为 770℃,所以使得灰中易熔的碱金属在床料中的累积份额非常小,主要以飞灰形式离开炉膛。

(3)工况 2 糠醛渣灰中碱金属 K 以 KCl 和 K_2SO_4 形式存在, KCl 和 K_2SO_4 低温共融是使得部分床料颗粒粘结的主要原因,然而床层没出现失流

现象是因为共熔物的粘性力小于床料气泡的破碎力的作用。

(4)工况3糠醛渣灰中碱金属和碱土金属能够与床料发生反应生成较高熔点的化合物,覆盖在床料颗粒表面上形成阻断层,阻止床料颗粒与糠醛渣灰生产低熔点物质,从而抑制了床料颗粒之间的大量团聚。

(5)工况4床层出现了失流现象,主要原因是低温下生成的含碱金属的复杂硅铝和硅钙化合物在高温下熔融,从而造成床料颗粒的大量团聚。

参考文献:

- [1] 别如山,杨励丹,陆慧林,等. 糠醛渣在流化床中燃烧特性的试验研究[J]. 太阳能学报, 2001, 22(3): 292-295.
BIE Rushang, YANG Lidan, LU Huilin, et al. Experimental study on furfural residue combustion in a fluidized bed[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2001, 22(3): 292-295.
- [2] 李诗媛,矫维红,吕清刚. 不同床料流化床生物质燃烧粘结机理研究[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(5): 869-872.
LI Shiyuan, JIAO Weihong, LU Qinggang. Mechanisms of reducing bed agglomeration during fluidized-bed combustion of bio-fuels pellet with four kinds of bed material[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(5): 869-872.
- [3] ELISABET B, MARCUS O, ANDERS N. Mechanisms of bed agglomeration during fluidized bed combustion of biomass fuels[J]. Energy and Fuels, 2005, 19(3): 825-832.
- [4] RICCARDO C, FRANCESCO M, FABRIZIO S. Mechanism and prediction of bed agglomeration during fluidized bed combustion of a biomass fuel: effect of the reactor scale[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 123(3): 71-80.
- [5] LIN W, DAM-JOHANSEN K, FRANDSEN F. Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 96(1/2/3): 171-185.
- [6] MALTE B, LIN W, JOHN N, et al. Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: mechanisms, detection and prevention[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, 34(5): 633-666.
- [7] 金保升,孙志翱,章名耀,等. 棉秆在循环流化床中燃烧特性的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(8): 99-104.
JIN Baosheng, SUN Zhiao, ZHANG Mingyao, et al. Experimental study on cotton stalk combustion in circulating fluidized bed[J]. Proceedings of CSEE, 2008, 28(8): 99-104.
- [8] SUN Zhiao, JIN Baosheng, ZHANG Mingyao, et al. Experimental study on cotton stalk combustion in a circulating fluidized bed[J]. Applied Energy, 2008, 85(11): 1027-1040.
- [9] SALA F, CHIRONE R. Characterization and early detection of bed agglomeration during the fluidized bed combustion of olive husk[J]. Energy and Fuels, 2006, 20(1): 120-132.
- [10] NIU Yanqing, TAN Houzhang, WANG Xuebin, et al. Study on fusion characteristics of biomass ash[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(23): 9373-9381.
- [11] 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 Jianguang, YU Chunjiang, NIE Hu, et al. Analysis of deviation in biomass ash composition[J]. Proceedings of CSEE, 2009, 29(8): 97-102.
- [12] SALA F, CHIRONE R. An SEM/EDX study of bed agglomerates formed during fluidized bed combustion of three biomass fuels[J]. Bioresource Technology, 2008, 32(3): 252-266.
- [13] ALEJANDRO G, NILS S, DAN B, et al. Bed agglomeration characteristics in fluidized quartz bed combustion of phosphorus-rich biomass fuels[J]. Energy and Fuels, 2011, 25(3): 937-947.
- [14] 马孝琴,骆仲泱,秦建光,等. 稻草低温燃烧过程中床料聚团机理的实验研究[J]. 太阳能学报, 2008, 29(3): 374-378.
MA Xiaoqin, LUO Zhongyang, QIN Jianguang, et al. Mechanism of bed agglomeration for low temperature combustion of rice straw[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2008, 29(3): 374-378.
- [15] KHAN A A, JONG A W, JANSSENS B P J, et al. Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(1): 21-50.
- [16] 米铁,陈汉平,吴正瞬,等. 生物质灰化学特性的研究[J]. 太阳能学报, 2004, 25(2): 236-241.
MI Tie, CHEN Hanping, WU Zhengshun, et al. Chemistry characteristic study on biomass ash[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2004, 25(2): 236-241.
- [17] 徐婧. 生物质燃烧过程中碱金属析出的实验研究[D]. 杭州:浙江大学, 2006: 15-30.

(编辑 武红江 荆树蓉)