

生物质燃烧：结渣、沾污、腐蚀及灰渣利用

于敦喜

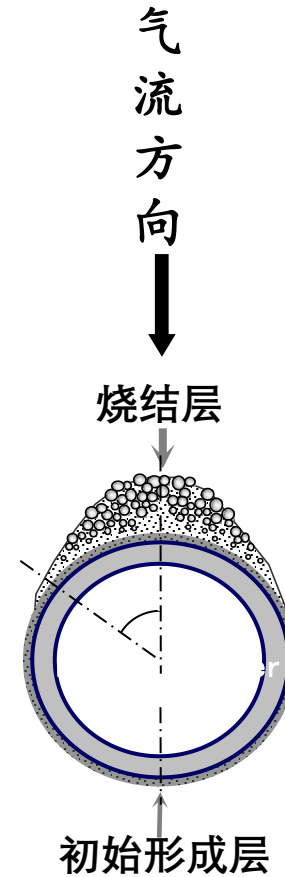
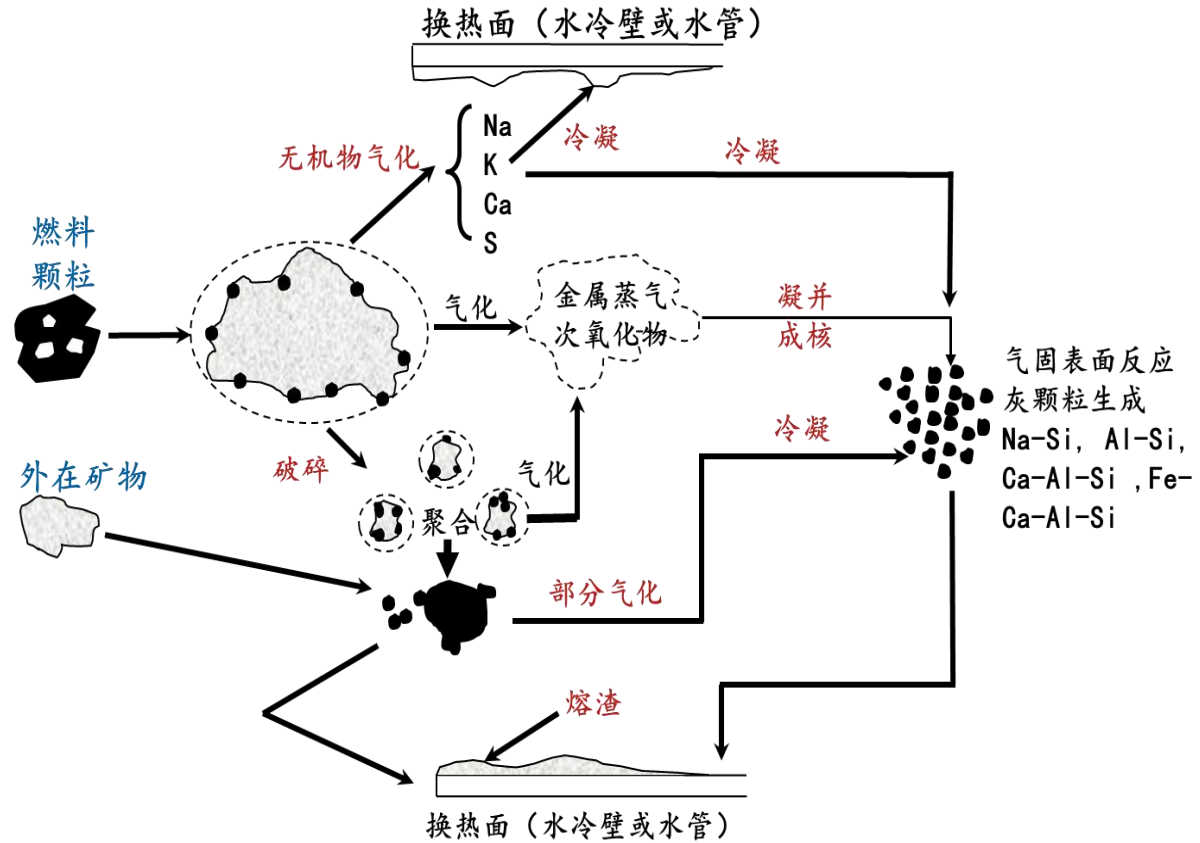
华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室

“燃煤+”耦合低碳发电及综合利用学术沙龙，2022年4月23日

灰的影响



结渣、沾污机理



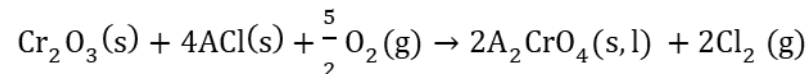
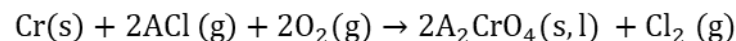
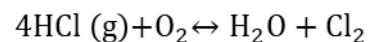
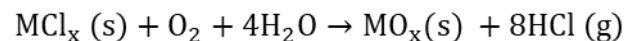
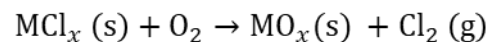
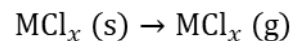
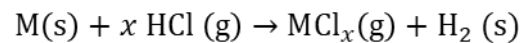
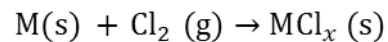
结渣： 辐射受热面
(相对高温)

沾污： 对流受热面
(相对低温)

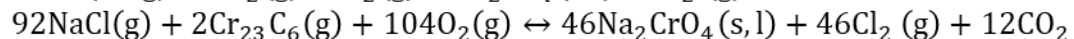
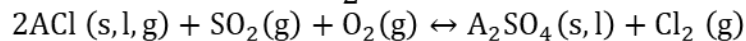
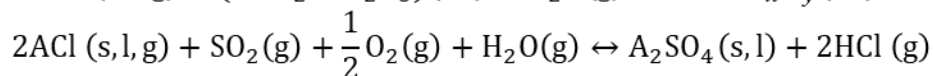
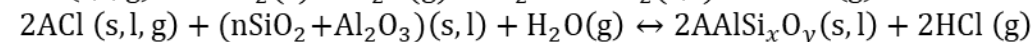
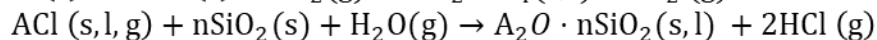
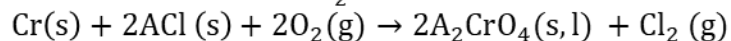
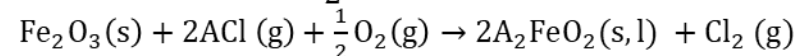
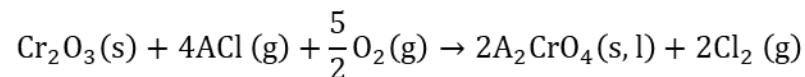
灰的状态：气、液、固

腐蚀机理

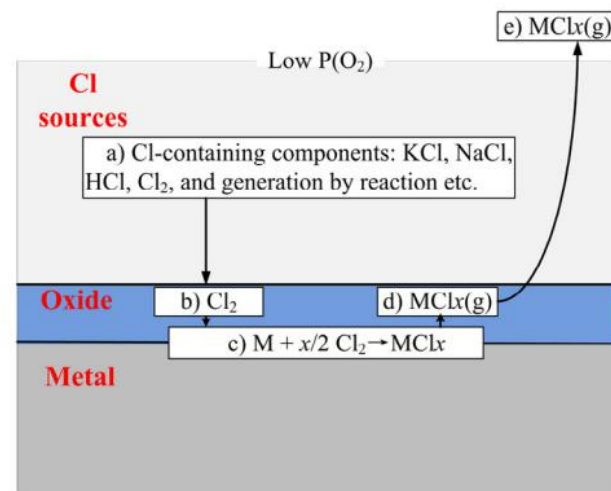
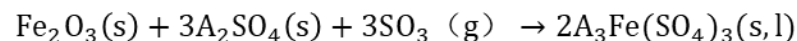
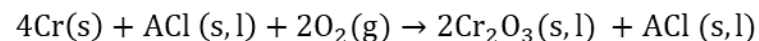
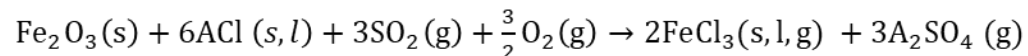
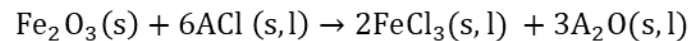
气相腐蚀



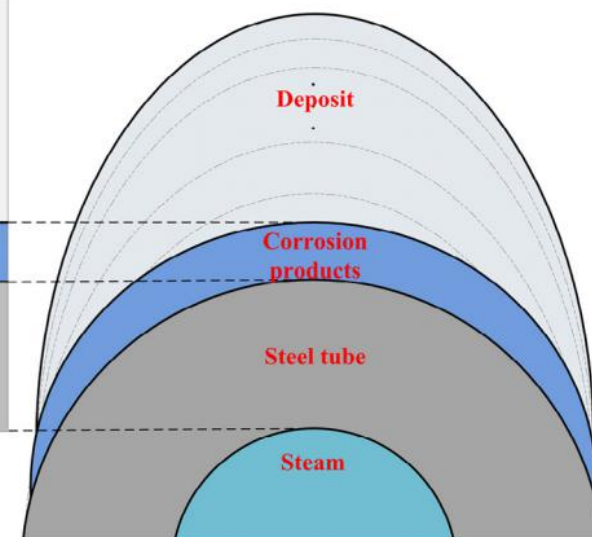
液相腐蚀



固相腐蚀



还原性气氛下腐蚀原理



生物质 vs 煤

(wt.% on a dry basis, except moisture and HHV)

	Wood	Bark	Straw	Olive residues	Reed canary grass	Illinois Basin coal	Central Appalachian coal
Moisture (wt.% of fuel)	5–60	45–65	17–25	60–70	15–20	5.98	7.16
Ash	0.4–0.5	2–3	5	2–7	6.2–7.5	10.63	11.52
C	48–52	48–52	45–47	48–50	45.5–46.1	60.68	66.93
H	6.2–6.4	5.7–6.8	5.7–6.0	5.5–6.5	5.7–5.8	4.77	4.43
O	38–42	24.3– 40.2	40–46	34	44	13.61	7.55
N	0.1–0.5	0.3–0.8	0.4–0.6	0.5–1.5	0.65–1.04	1.09	1.34
S	<0.05	<0.05	0.05– 0.20	0.07–0.17	0.08–0.13	3.24	1.07
Cl	0.01– 0.03	0.01– 0.05	0.14– 1.05	0.10 (ash)	0.09	0.30	0.12
K	0.02– 0.05	0.1–0.4	0.69– 1.30	30 (in ash)	0.3–0.5	–	–
Ca	0.1–1.5	0.02– 0.08	0.1–0.6	N/A	9	–	–
HHV (MJ/kg)	4.8	5.6–6.5	8.1– 19.2	6.8–7.0	–	24.0	28.2

低

发热量

灰分

S/N

Si/Al/Ca
/Mg/Fe

高

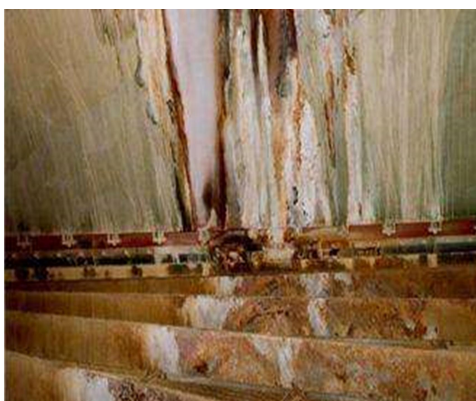
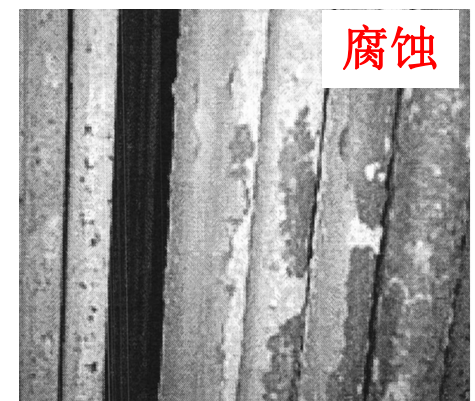
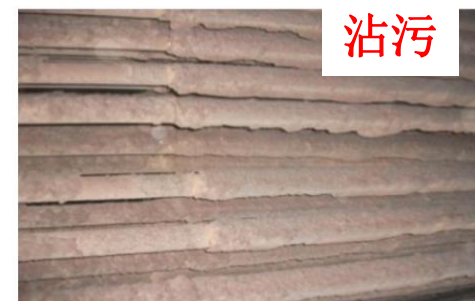
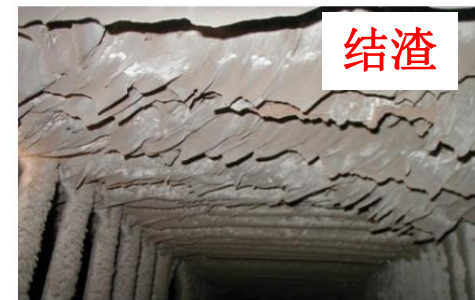
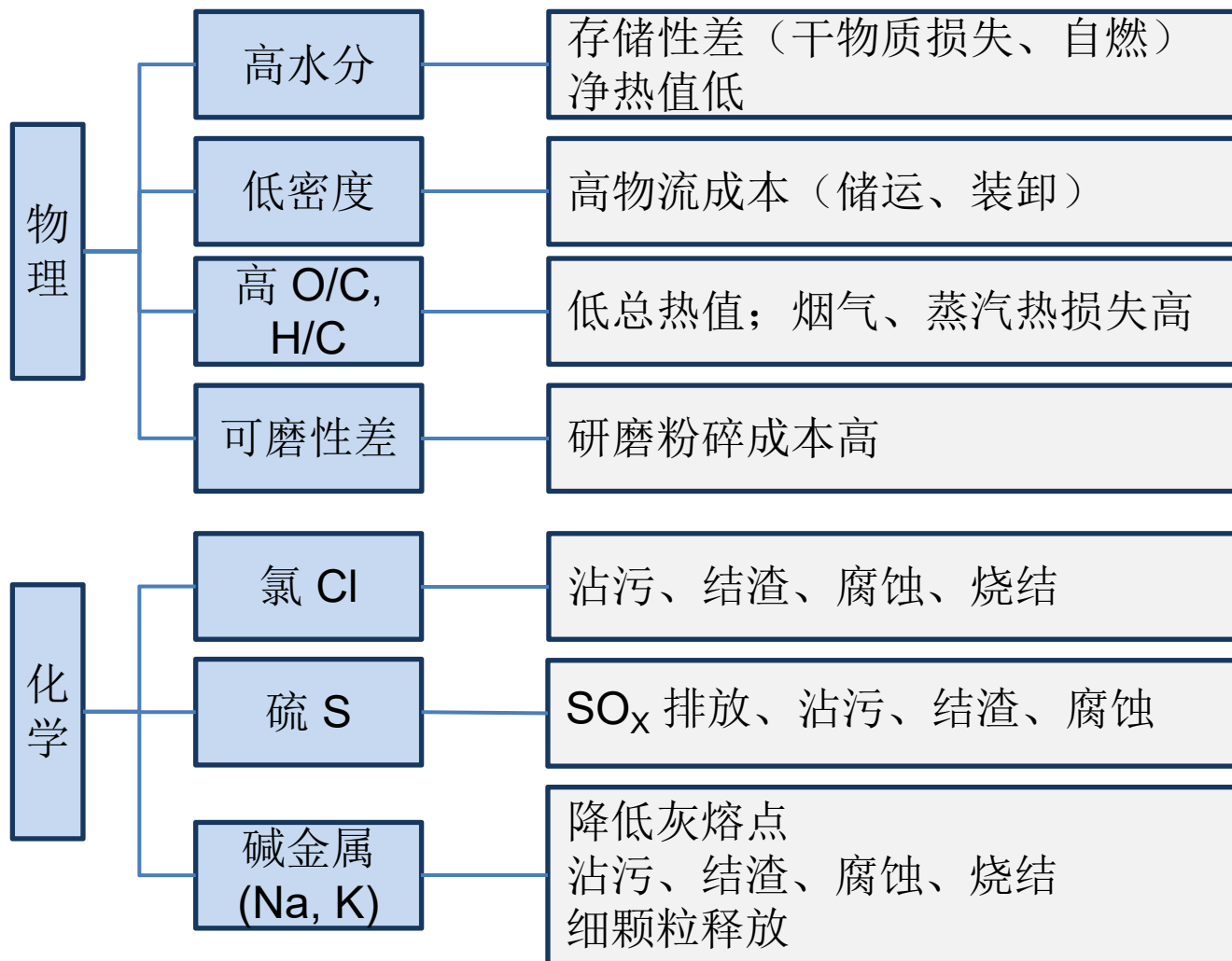
挥发分

水分

K/Cl

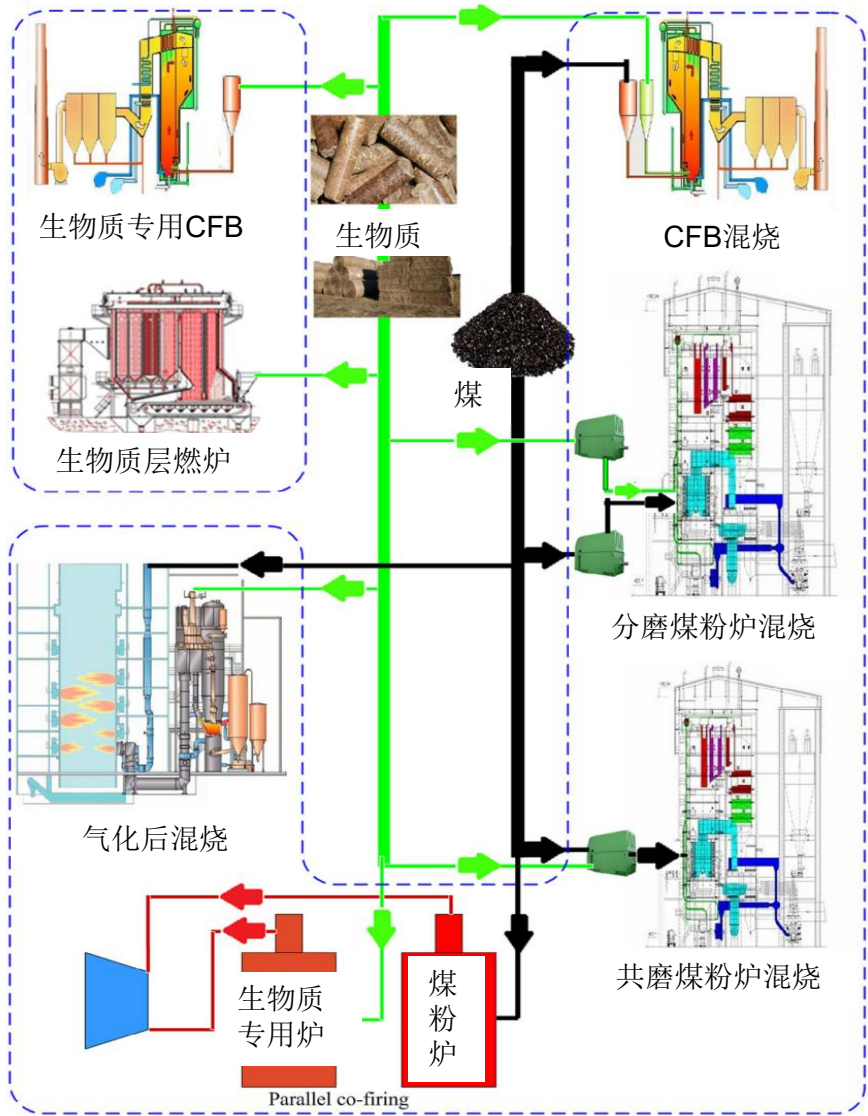
O

生物质燃烧：严重结渣/沾污/腐蚀



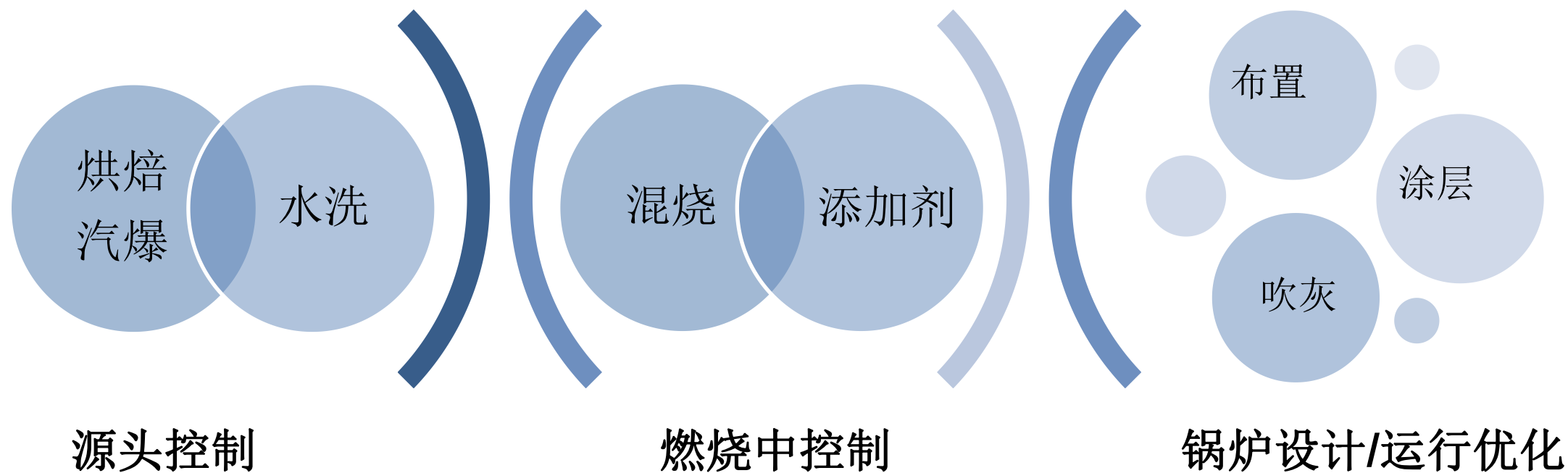
生物质燃烧发电技术

生物质直燃及与煤混烧技术原理图



混烧		直燃
100-1000MW	装机容量	1-50MW
>40%	效率	<30%
~5000¥/kW	成本	~10000¥/kW
灵活	运行	依赖生物质供应

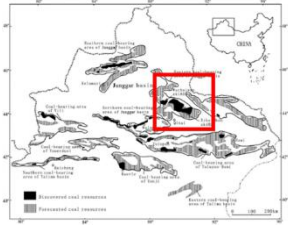
灰问题控制措施



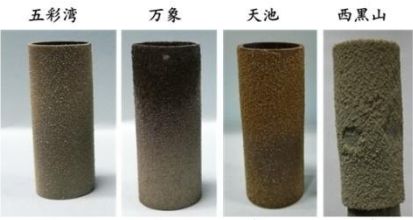
SKLCC灰行为研究 (矿物转化/灰沉积/腐蚀/磨损)

灰沉积机理研究

准东煤的灰沉积特性及机理



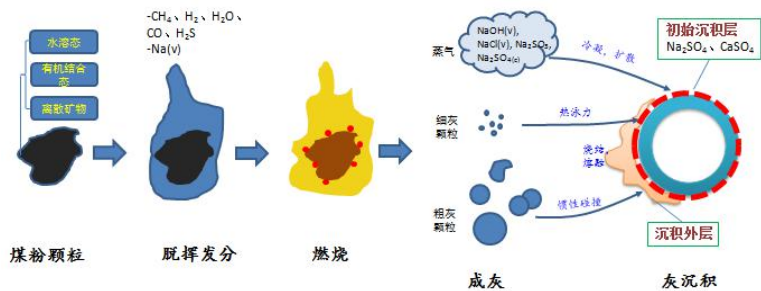
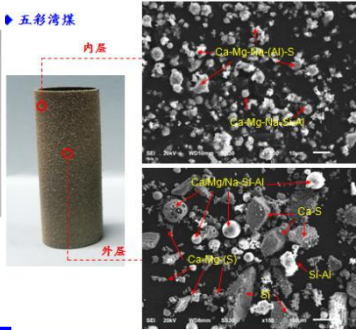
- 储量大，易开采；
- 低灰低硫，高碱金属及碱土金属 (AAEM)



大量细颗粒沉积，富含Ca、Mg、S、Na

富含Na、Cl、Ca、Fe，出现严重腐蚀

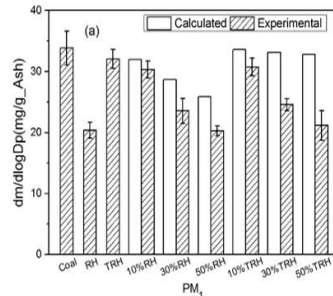
主要为粗颗粒沉积，较为疏松



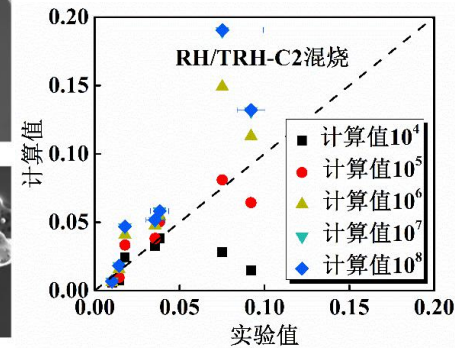
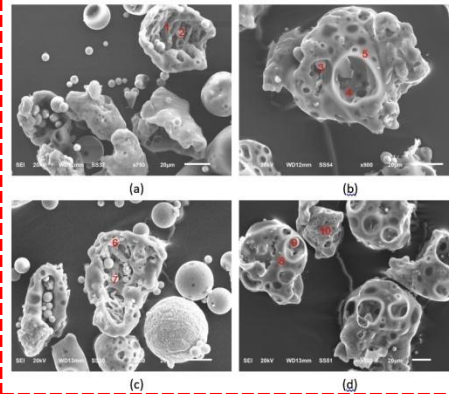
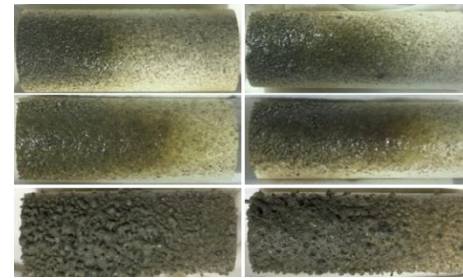
基于燃料掺烧灰沉积控制技术

- ✓ 煤-煤匹配；
- ✓ 煤掺烧生物物质
- ✓ 煤掺烧工业副产物（石油焦）

控制PM生成



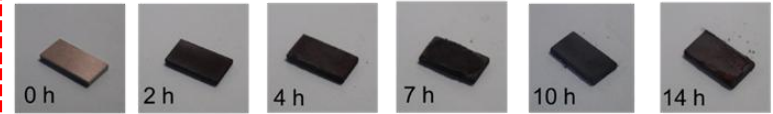
控制积灰结渣倾向



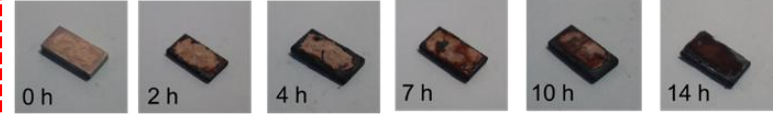
固体燃料燃烧腐蚀研究

固体燃料燃烧腐蚀机理

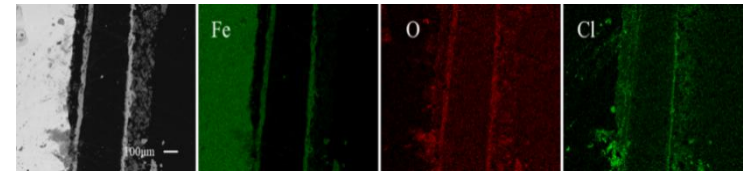
(a) 空白组



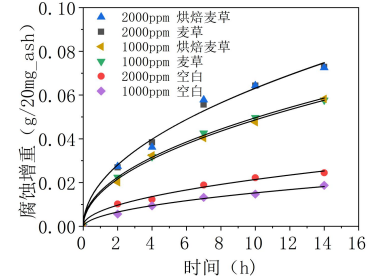
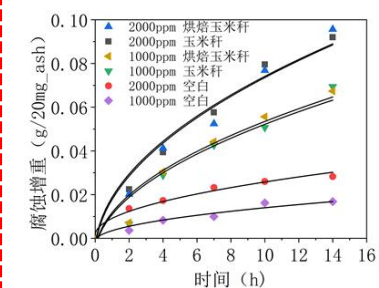
(b) 负载组 (烘焙玉米秆灰)



腐蚀成分分析



腐蚀动力学分析



生物质烘焙 – 优点

典型生物质烘焙是一个在常压、低温（200-300℃）、惰性/低氧气氛下的温和热解过程

原生物质

- 可磨性差，破碎成本高
- 水分含量高
- 发热量低
- 堆积密度低
- 碱金属，氯含量较高，加剧沾污、结渣、烧结、腐蚀等

掺混比例不超过20%

烘焙

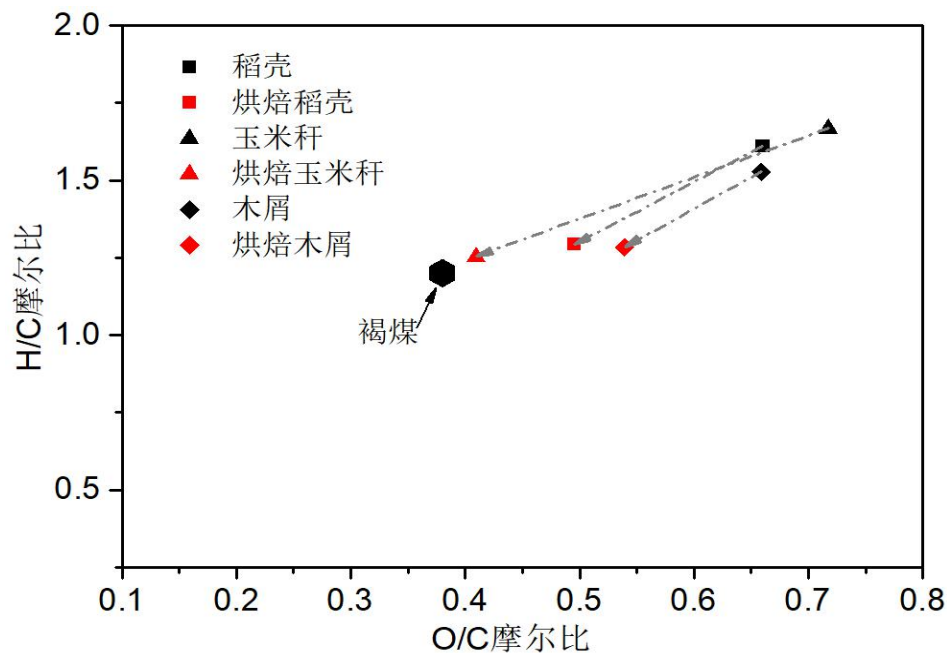
烘焙生物质

- 可磨性好，易于破碎、给料
- 疏水性增强
- 发热量提高
- 密度增加，易于储运、装卸
- 减少不利于锅炉运行的元素，可能缓解灰相关问题

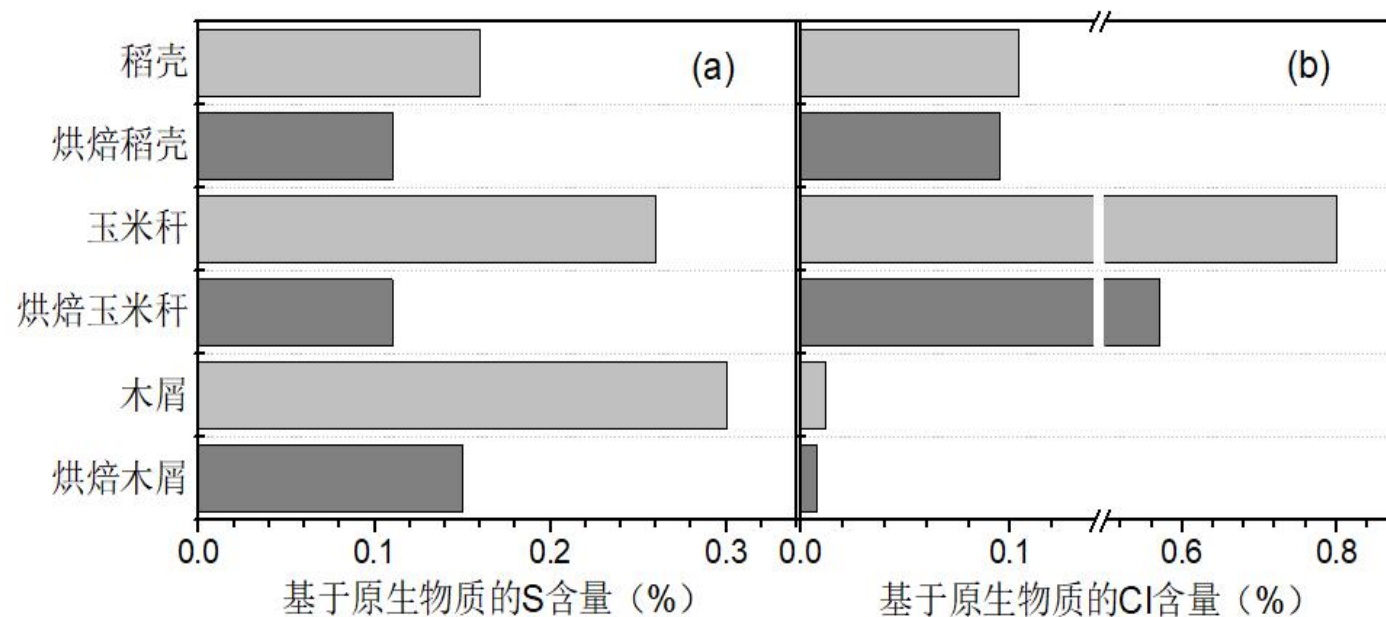
掺混比例大幅提高，甚至100%

尤其适用于现役燃煤机组改烧纯生物质

生物质烘焙 – 燃料特性变化

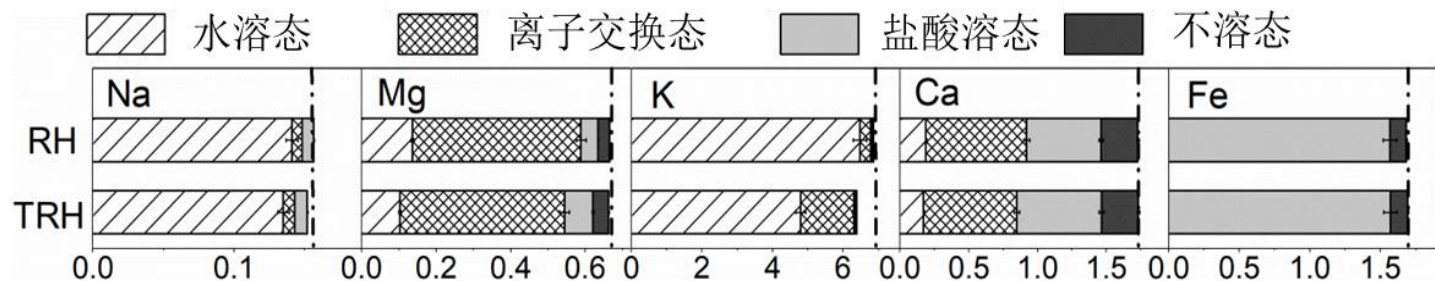


O/C、H/C摩尔比均明显减小

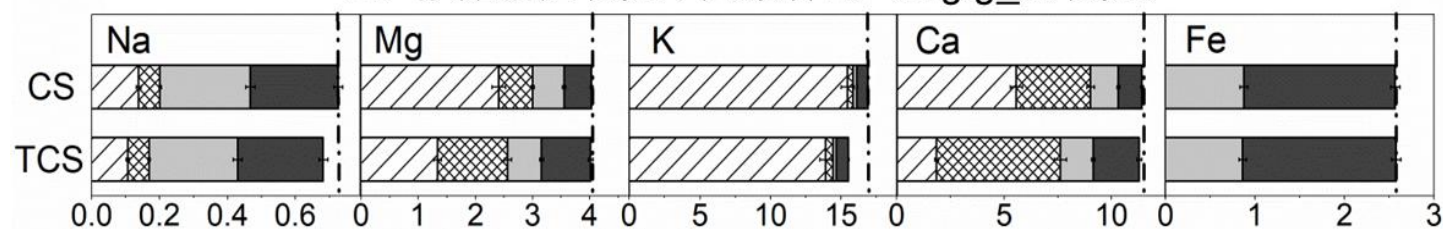


稻壳、玉米秆和木屑经烘焙后，
S分别释放30.2 %，58.6 %和48.5 %，
Cl分别释放9.0 %，28.6 %和31.7 %。

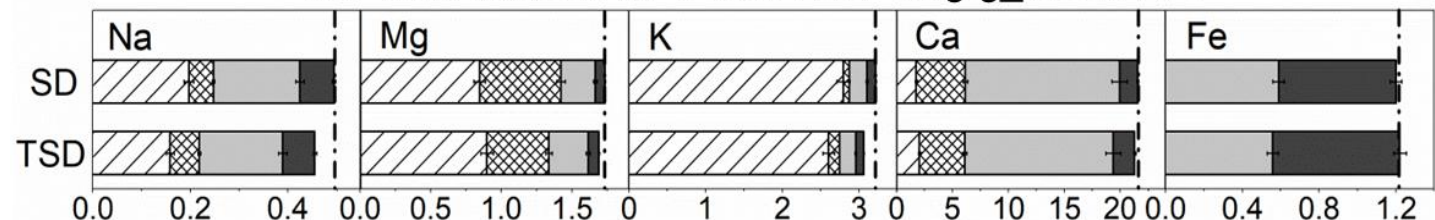
生物质烘焙 – 燃料特性变化



(a) 烘焙前后稻壳中元素含量 (mg/g_原稻壳)



(b) 烘焙前后玉米秆中元素含量 (mg/g_原玉米秆)



(c) 烘焙前后木屑中元素含量 (mg/g_原木屑)

烘焙前后基于原生物质的各元素在 (a) 稻壳、(b) 玉米秆和 (c) 木屑中的赋存形态

Na:

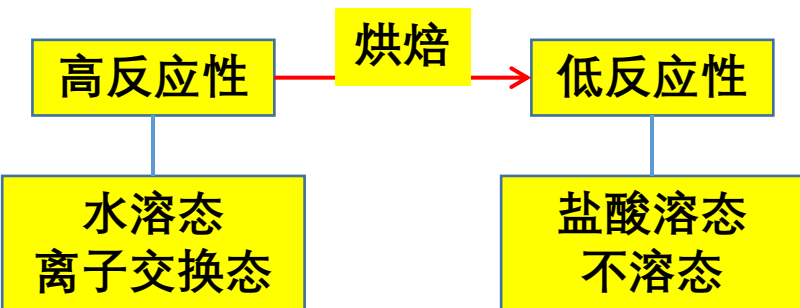
烘焙后，稻壳、玉米秆和木屑中的Na分别释放约2.8%、6.0%和7.9%。水溶态Na减少。

K:

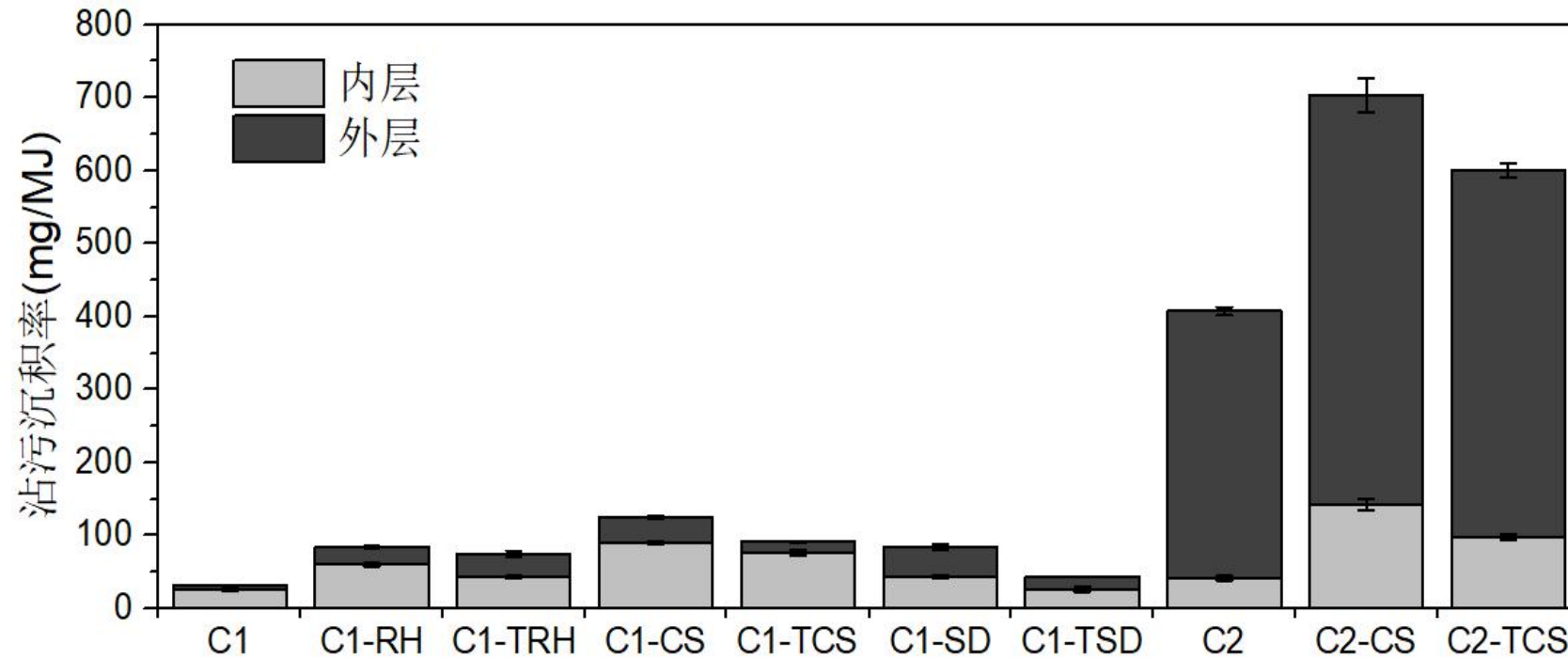
稻壳中约有6.9%的K在烘焙后释放，并且部分水溶态的K转化为离子交换态；玉米秆和木屑，约有8.1%和5.0%的K在烘焙中释放。

Mg、Ca:

稻壳，少量水溶态和离子交换态的Mg、Ca转化为盐酸溶态。玉米秆，部分水溶态的Mg、Ca转化为离子交换态和不溶态。木屑，少量离子交换态的Mg、Ca向盐酸溶态转化。

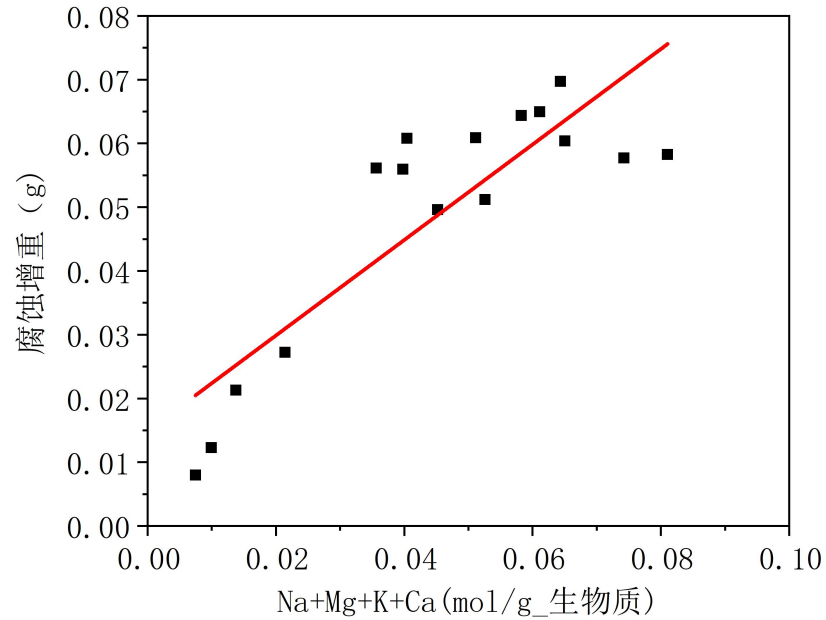


生物质烘焙 – 对沾污影响



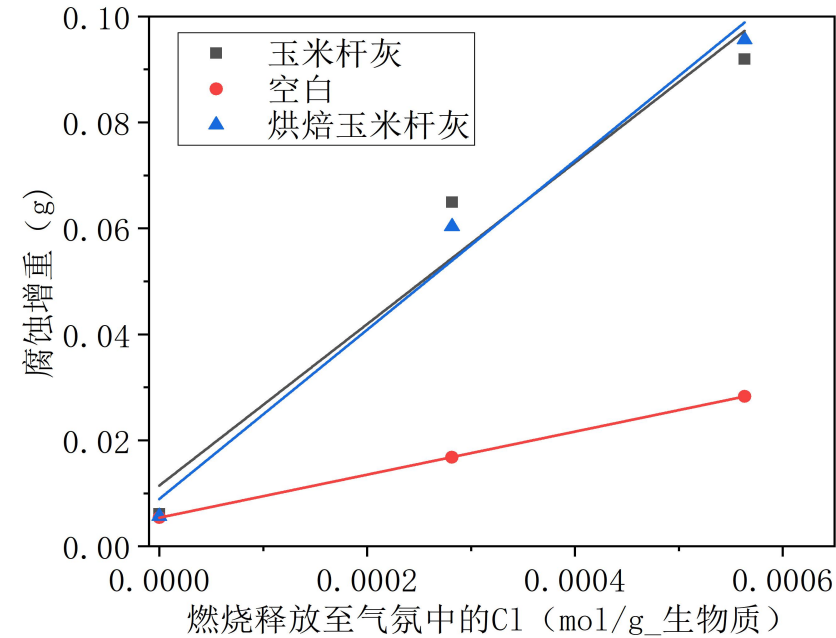
- 与C1煤混烧显著降低了生物质的沾污倾向，烘焙进一步降低了混烧的沾污倾向
- 玉米秆与C2煤混烧对内层沾污的控制明显，烘焙有利于减弱沾污

生物质烘焙 – 对腐蚀影响



灰中碱金属、碱土金属物质的量与腐蚀增重的关系

$$y = 0.7488x + 0.0149$$



单位质量生物质中Cl的物质的量与腐蚀增重的关系

负载灰分	拟合直线
玉米秆灰	$y = 152.3196x + 0.0115$
烘焙玉米秆灰	$y = 159.6185x + 0.0089$
空白	$y = 40.612x + 0.0054$

HCl对腐蚀增重的影响远大于AAEM，因此燃烧烘焙生物质主要可以通过降低气氛中的HCl的释放从而对腐蚀存在减弱作用。

生物质高效安全燃烧技术展望

➤ 纯燃

- 一定有木质生物质，甚至为主
- 前处理技术，如烘焙、汽爆、成型等

➤ 共燃：煤-生物质

- 确定最佳掺烧比例是挑战，需要加强基础研究（定量科学指导）
- 合适的前处理技术，实现生物质大规模利用的基础

➤ 其它控制技术

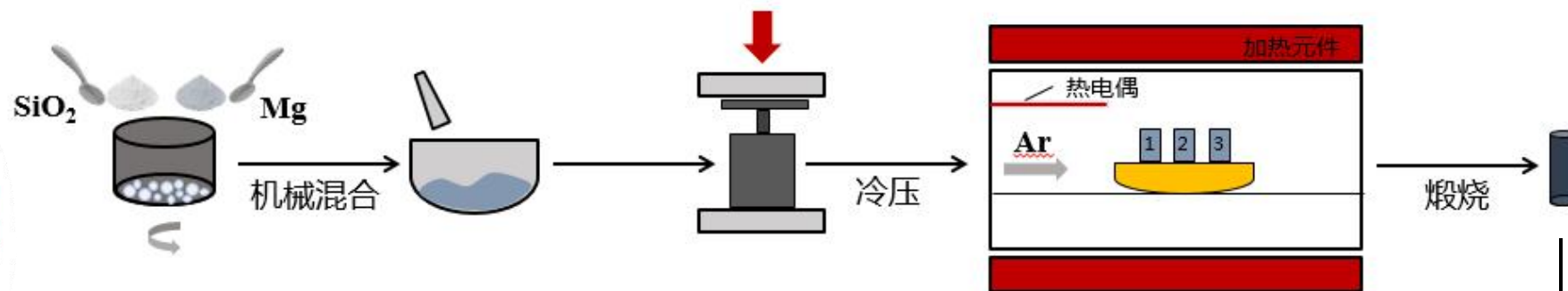
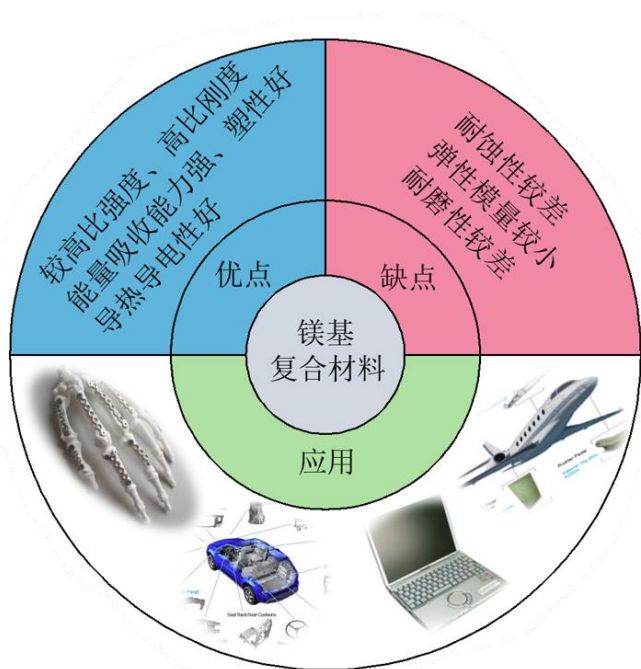
- 吸附剂/添加剂，种类繁多，纯燃过程必须
- 换热面涂层
- 锅炉设计/运行优化…

生物质灰的利用

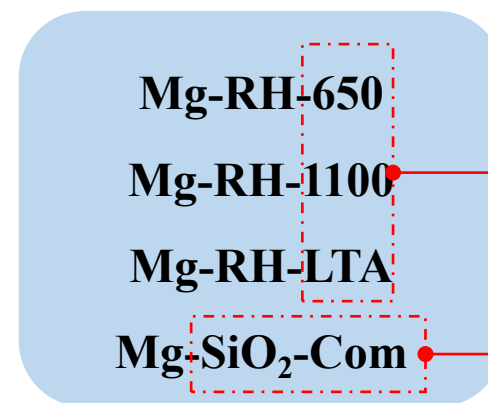
领域	优点	需注意的问题
建材	增强混凝土的抗拉强度（秸秆灰）； 提高混凝土的抗冻性能、抗渗特性、抗氯离子渗透扩散能力、抗压性能、抗碳化能力和体积稳定性（稻壳灰）。	可溶性物质导致高孔隙率； 未燃尽碳会加速混凝土坍落度损失； 氯化物会引起混凝土中钢筋的腐蚀； 碱金属和硫酸盐会引起混凝土的恶性膨胀。
土壤	长期提高土壤 pH 值、土壤肥力以及土壤生物活性外； 以减少土壤中重金属和有机污染物的浓度； 促进土壤团粒结构形成，协调土壤水分和空气，提高耕层土壤接纳和储水能力	重金属含量较高的生物质灰应用到农林方面可能导致土壤中的重金属元素较高，造成农林土壤的污染
吸附	吸收烟气中SO ₂ 、NO ₂ 等酸性污染物； 固化水体中重金属等有害物质	规模化应用可行性未知； 需要对生物质理化特性进行分析

高值化利用是重要途径之一

稻壳硅制备镁基复合材料



- 球磨条件: 360 rpm, 4 h, Ar气氛
- 冷压条件: 500 MPa
- 烧结条件: 580 °C, 1 h, 5 K/min, Ar气氛

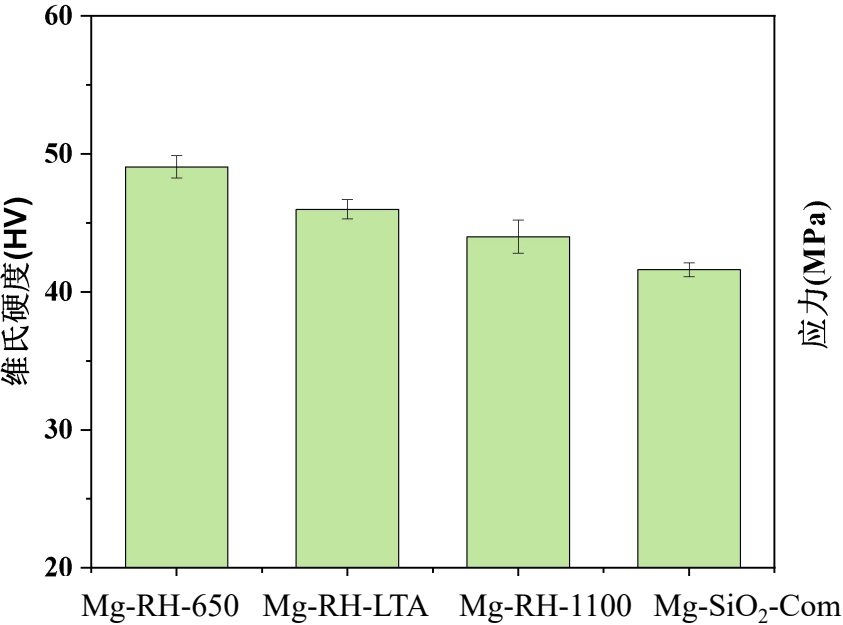


稻壳成灰温度

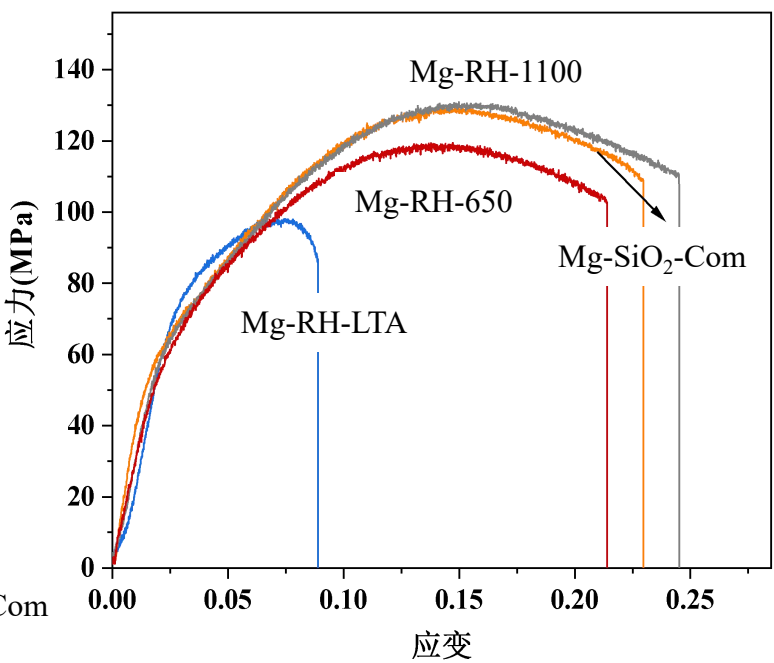
商用晶体二氧化硅颗粒

Mg₂Si/Mg复合材料基本性能与耐磨性

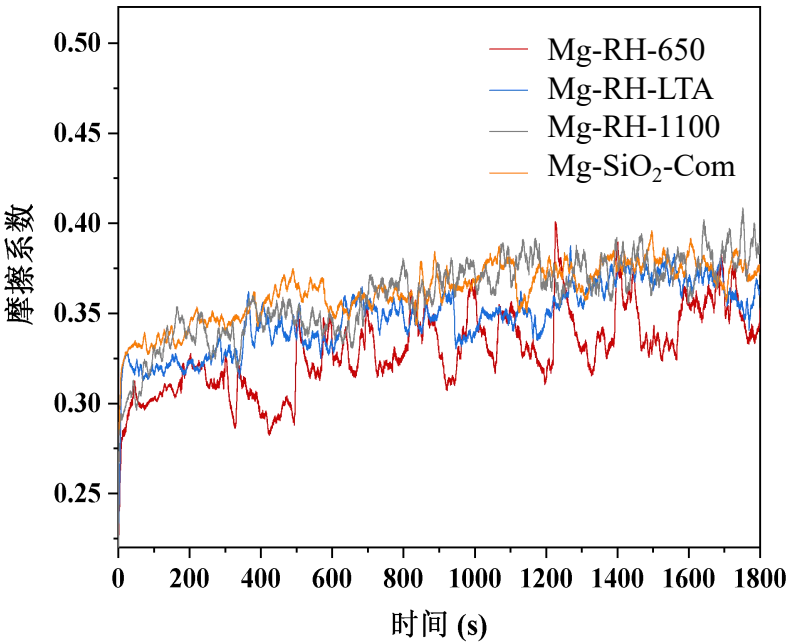
➤ 显微维氏硬度



➤ 抗压性能



➤ 摩擦磨损

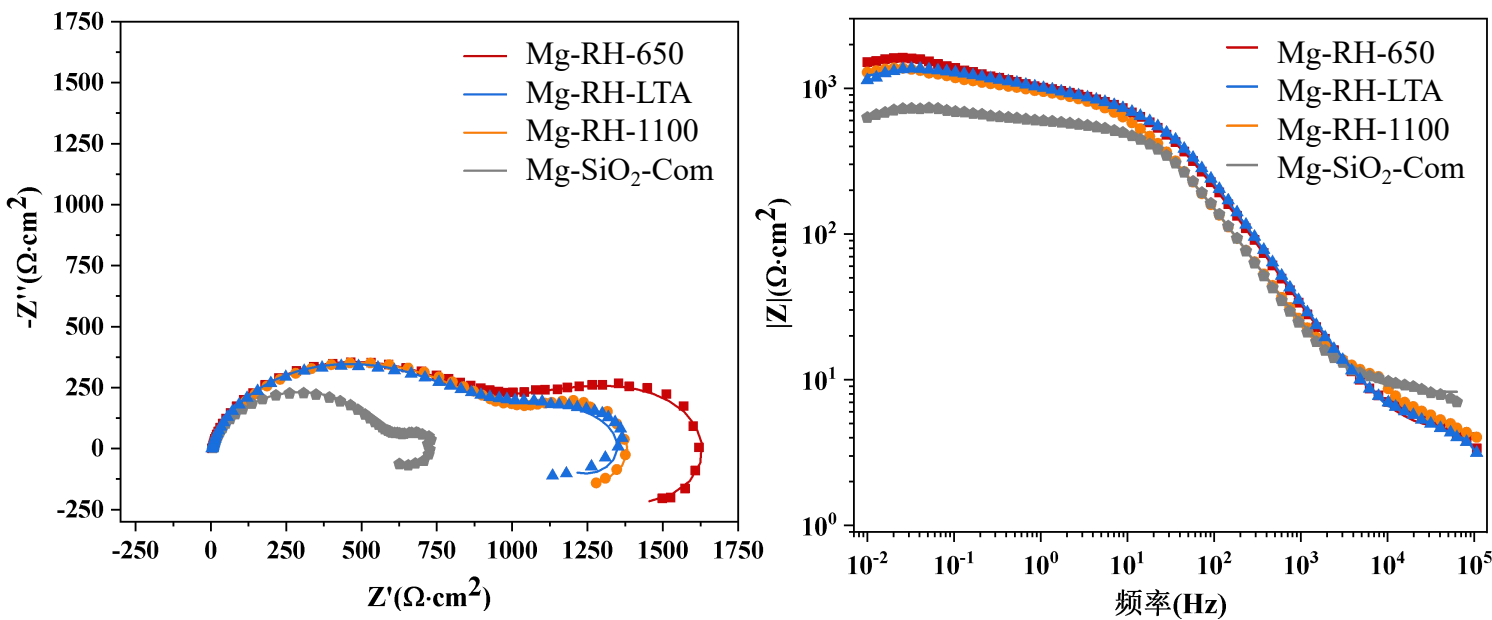


	硬度 (HV)	屈服强度 (MPa)	抗压强度 (MPa)	弹性模量 (GPa)	延伸率 (%)
Mg-RH-650	49	52.4±5	126.9±4	5.9±0.3	13.2±0.7
Mg-RH-LTA	46	49.9±4	140.2±8	5.6±0.5	14.2±0.5
Mg-RH-1100	44	70.7±2	106.1±2	3.5±0.4	7.6±0.5
Mg-SiO ₂ -Com	42	28.3±4	85.3±7	3.2±0.4	8.8±0.3

	摩擦系数	磨损率 (10 ⁻³ ×mm ³ Nm ⁻¹)
Mg-1200°C-SiO ₂ : 0.3829、3.364		
Mg-RH-650	0.3297	1.620
Mg-RH-LTA	0.3479	1.797
Mg-RH-1100	0.3595	1.948
Mg-SiO ₂ -Com	0.3624	2.271

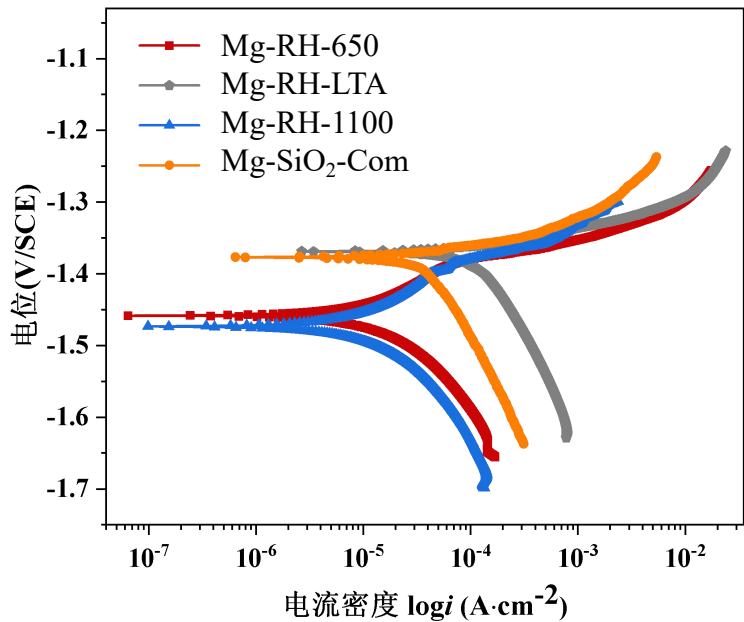
Mg₂Si/Mg复合材料耐蚀性能

➤ 阻抗谱测定 (EIS)



	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE1 ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE2 ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Mg-RH-650	9.051	$1.212 \cdot 10^{-5}$	481.9	$3.822 \cdot 10^{-3}$	1557
Mg-RH-LTA	3.947	$1.578 \cdot 10^{-5}$	989.2	$1.226 \cdot 10^{-3}$	1087.2
Mg-RH-1100	8.109	$2.377 \cdot 10^{-5}$	565.3	$8.258 \cdot 10^{-3}$	631.5
Mg-SiO ₂ -Com	8.447	$2.920 \cdot 10^{-5}$	834.9	$2.957 \cdot 10^{-3}$	1058

➤ 动极化曲线



	腐蚀电位 (V/SCE)	腐蚀电流 (mA/cm^2)	腐蚀速度 (mm/a)	极化电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Mg-RH-650	-1.4547	0.00915	0.204	2134.723
Mg-RH-LTA	-1.4712	0.00988	0.221	2620.958
Mg-RH-1100	-1.3647	0.107	2.385	105.963
Mg-SiO ₂ -Com	-1.3739	0.0363	0.811	301.113

生物质燃烧/掺烧技术可实现其大规模利用
有力支撑“双碳”目标的实现
灰问题是其工程应用的重要课题

谢谢关注

于敦喜, 13871352094, yudunxi@hust.edu.cn