

# 生物质燃烧过程中 Cl 及碱金属逸出的化学热力学平衡分析

陈安合<sup>1,2</sup>, 杨学民<sup>1</sup>, 林伟刚<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用化学热力学平衡分析方法, 研究了秸秆、树皮、木屑、废木和橄榄渣 5 种生物质在 400~1600 K 温度范围和空气过剩系数分别为 1.0, 1.2 和 1.4 的燃烧条件下 Cl 及碱金属 K 和 Na 的化学平衡组成及浓度, 讨论了其排放特性. 结果表明, 空气过剩系数对生物质燃烧过程中 Cl 及碱金属 K 和 Na 的逸出影响较小; 燃烧过程中含 Cl 组元主要以 KCl(s), HCl(g), KCl(g), (KCl)<sub>2</sub>(g) 和 NaCl(g) 5 种物质在 800~1000 K 温度范围进行固-气态转换; 当燃烧温度大于 850 K 时, K 和 Na 碱金属则主要生成 KOH(g), KCl(g), (KCl)<sub>2</sub>(g), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g), Na(g), NaOH(g), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g) 和 NaCl(g). 最大程度减少 5 种生物质在燃烧过程中含 Cl 及碱金属 K 和 Na 组元的产生和逸出量的最佳反应温度为 850 K 以下; 高于 900 K 时, Cl 及碱金属等气态物质则会大量生成.

**关键词:** 化学热力学平衡计算; 生物质; Cl; 碱金属; 燃烧

**中图分类号:** TQ013.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2007)05-0989-10

## 1 前言

环境保护和新能源开发是制约当前世界许多国家和谐发展的两大相互关联的关键问题. 随着近年来世界能源需求量的迅猛增长, 以煤、石油和天然气为代表的常规能源可开采储量日渐减少的现实<sup>[1]</sup>使能源问题日趋严重. 同时, 大量使用这些化石燃料还会产生诸如 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, CO 和粉尘等环保问题. 因此, 提高化石类能源的利用效率, 发展新型清洁可再生能源, 减少人类社会对化石类燃料的依存程度, 是解决能源短缺与环境问题的两大重要途径. 对人口众多、经济发展持续高速增长的中国而言, 开发新型可再生清洁能源, 如生物质能源的高效低污染物排放工艺对解决能源和环保问题显得尤为重要.

在众多生物质能利用转化工艺中, 直接燃烧是一种传统的、同时也是十分重要的工艺. 现有的生物质燃烧设备的设计与运行, 特别是循环流化床(CFB), 大多借鉴煤炭燃烧设备和运行经验. 然而, 生物质和煤的成灰元素明显不同<sup>[2]</sup>, 因生长需要和土壤环境等因素影响, 生物质含有较高的具有不同程度水溶性的碱金属和 Cl 等元素. 众多研究者对生物质燃烧和煤-生物质直接混烧的研究结果表明, 大规模生物质能源转化的反应装置中会发生如下严重的运行问题<sup>[3-9]</sup>: (1) 生物质在热转化过程中, 碱金属以气态产物形态逸出, 气态产物以粘稠熔融态冷凝于换热器面上, 这些熔融态物质进一步捕集气相中固体颗粒, 易形成团聚物, 导致反应器腐蚀, 阻碍传热、降低换热效率, 从而降低发电效率, 阻塞流道,

造成机械损害和运行故障; (2) 释放的含 HCl 气体腐蚀反应器, 并导致酸雨形成, 恶化环境.

研究生物质燃烧过程中燃烧特性和气态污染物释放规律可为确保生物质燃烧设备稳定高效运行提供依据. 杨学民等<sup>[10]</sup>用 MINGSYS 热力学平衡软件计算了麦秆在热转化过程 Cl, K 和 S 的逸出特性. 李季等<sup>[11]</sup>利用 MINGSYS 软件计算了城市生活垃圾焚烧体系中 Cl 的逸出特性, 并且得出消除二恶英生成的反应条件. 由于生物质热转化过程含 Cl 和碱金属的液相产物生成量很少<sup>[12]</sup>, 且对设备影响最大的多为气态产物和固体团聚物, 因此, 本研究仅考虑气、固两相产物. 不同热力学平衡软件调用的热力学数据库不同, 且不同研究者考虑的生物质中元素种类和含量也不同, 因此不同研究者对生物质 Cl 和碱金属逸出特性的研究结果也不完全一致. 在研究了生物质热解和气化过程 Cl 及碱金属的释放规律的基础上<sup>[13]</sup>, 本工作采用 FACTSage 化学热力学平衡计算软件, 计算了秸秆、树皮、木屑、废木和橄榄渣 5 种生物质在温度为 400~1600 K 范围内空气过剩系数分别为 1.0, 1.2 和 1.4 的燃烧条件下, Cl 及碱金属 K, Na 在气态和固态的热力学平衡分布, 探讨了 5 种生物质在燃烧过程中 Cl 及碱金属以气态组元逸出的规律.

## 2 热力学平衡计算

### 2.1 热力学平衡计算软件

生物质燃烧过程属多相多组分复杂系统的多化学反应过程. 化学热力学平衡计算是基于反应系统 Gibbs 自由能最小原理<sup>[11,14]</sup>, 研究一定温度、压力和元素在热

收稿日期: 2006-12-06, 修回日期: 2007-03-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50576101; 90210034)

作者简介: 陈安合(1981-), 男, 山东省淄博市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 杨学民, 通讯联系人, Tel: 010-82622893-804, E-mail: yangxm71@home.ipe.ac.cn.

力学平衡条件下各组分平衡浓度的有效方法. 前人针对不同研究对象开发了多种化学热力学平衡计算软件, 如 THERMO-CALC, SOLGASMIX, Chemsage 等. 由于生物质含有 Cl 和碱金属组元成分的特点, 一些化学热力学平衡计算软件所嵌套/调用的 Cl 和碱金属组元的反应产物种类不完全, 因此, 本工作采用 FACTsage 软件进行计算.

加拿大蒙特利尔大学与德国阿亨的 GTT 合作开发的 FACTsage 是 Gibbs 最小自由能工具(Chemsage)与化合物数据库 (Facility for Analysis of Chemical Thermodynamics, FACT)两者结合的化学热力学平衡计

算模拟软件<sup>[15]</sup>. FACTsage 软件包含生物质特有的 Cl 和碱金属组元化合物的数据库, 且操作界面友好, 计算简便. 本工作采用 FACTsage 软件计算了 5 种生物质在 400~1600 K 温度范围内燃烧过程 Cl 及碱金属的化学平衡组成及浓度的变化行为.

## 2.2 计算条件

表 1 给出了 5 种生物质的水分含量、元素分析和主要成灰元素的含量. 可以看出, 生物质的成灰元素中除含有与化石燃料相同的不易溶解于水的 Ca, Mg, Fe, Al 和 Si 外, 因生物质生长需要和土壤环境等因素的影响, 还含有较高的具有不同程度水溶性的碱金属、Cl 元素.

表 1 五种生物质元素分析和主要成灰元素含量  
Table 1 Chemical analysis of applied five kinds of biomass fuels

		Straw	Bark (spruce)	Wood chips	Waste wood	Olive residue
Moisture (% $\omega$ )	H <sub>2</sub> O	4.30	2.40	2.40	2.30	2.70
Ultimate analysis (% $\omega$ )	C	43.80	49.80	48.90	48.30	48.20
	H	5.80	5.80	6.20	6.10	5.90
	N	0.70	0.40	0.10	1.00	1.50
	O	40.80	39.19	44.31	42.95	36.26
Ash-forming element analysis (% $\omega$ )	Si	4.1399	0.7641	0.0787	0.1982	0.7392
	Al	0.0211	0.1200	0.0164	0.0515	0.1865
	Fe	0.0262	0.0742	0.0114	0.0415	0.1570
	Ti	0.0015	0.0082	0.0010	0.1041	0.0103
	Mn	0.0023	0.0920	0.0312	0.0146	0.0043
	Ca	0.6564	2.9025	0.2306	0.6289	1.5906
	Mg	0.0803	0.1552	0.0324	0.0839	0.3886
	P	0.1139	0.0756	0.0129	0.0074	0.2573
	Na	0.0276	0.0267	0.0064	0.0675	0.0435
	Pb	0.0001	0.0002	0.0001	0.0041	0.0003
	Zn	0.0013	0.0173	0.0015	0.0174	0.0027
	K	2.6892	0.4956	0.0682	0.1748	4.0585
	S	0.2618	0.0683	0.0094	0.0728	0.2677
	Cl	0.7784	0.0195	0.0168	0.1334	0.2936

当输入温度范围、系统压力、元素种类和含量等计算参数后, FACTsage 软件会在其嵌套的数据库中调用可能会生成的反应产物供选择. 为了探明上述 5 种生物质含 Cl, K 和 Na 等组元的化学平衡组成及浓度, 在利用 FACTsage 软件时系统的 18 种初始元素为 C, H, N, O, Si, Al, Fe, Ti, Mn, Ca, Mg, P, Na, Pb, Zn, K, S 和 Cl, 温度范围为 400~1600 K, 系统压力为  $1.01325 \times 10^5$  Pa. 计算过程考虑了 207 种气态产物和 467 种固态产物, 系统的 674 种产物详见表 2. 计算过程的温度步长为 20 K.

应强调的是, 虽然 FACTsage 化学热力学平衡计算软件可较好模拟燃烧过程中各元素的变化规律, 但计算结果和真实的生物质燃烧反应过程相比, 基于系统 Gibbs 自由能最小原理的化学热力学平衡计算仍存在以下局限性<sup>[11,14,16]</sup>:

(1) 当燃烧区域温度较高、有足够的停留时间时,

体系可达到化学热力学平衡状态; 但如果燃烧区域温度较低, 即使有足够的停留时间, 整个体系也无法达到化学热力学平衡状态<sup>[15]</sup>.

(2) 在实际燃烧区域, 由于混合及传热条件的限制, 参与燃烧的反应物可能存在一定的温度梯度及浓度梯度, 可以在局部范围内达到平衡, 但整体上难以达到平衡, 造成实际燃烧结果和热力学平衡计算结果有一定的偏差.

(3) 实际燃烧过程中可能生成的所有相关化学物质在平衡计算中都必须考虑到, 然而由于 FACTsage 软件本身的限制, 反应产物不能大于 692 种, 因此, 计算结果可能与实际情况产生某些偏差.

虽然化学热力学平衡计算仅可获得在理想状态下各元素的变化规律, 但对实际生物质燃烧过程 Cl 和碱金属的排放行为仍然具有良好指导作用.

表 2 利用 FACTSage 计算 5 种生物质燃烧过程中考虑的产物种类

Table 2 All gaseous and solid species chosen in FACTSage calculations for five kinds of biomass fuels

207 gaseous species	<p>H<sub>2</sub>, C, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CN, C<sub>2</sub>N, CNN, CNN(g<sub>2</sub>), (CN)<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, HCN, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NC, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(g<sub>2</sub>), O<sub>2</sub>, OH, H<sub>2</sub>O, CO, C<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HCO, H<sub>2</sub>CO, CH<sub>2</sub>CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HNO, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, HONO, HONO<sub>2</sub>, NCO, HNCO, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>, Na, Na<sub>2</sub>, NaH, NaCN, (NaCN)<sub>2</sub>, NaO, NaOH, (NaOH)<sub>2</sub>, Mg, Mg<sub>2</sub>, MgH, MgN, MgO, MgOH, Mg(OH)<sub>2</sub>, AlO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O, (AlO)<sub>2</sub>, AlOH, AlOH(g<sub>2</sub>), OAlOH, Si, Si<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>N, SiO, P, P<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>, PH, PH<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub>, CP, CHP, PN, PO, PO<sub>2</sub>, (P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, HS, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, CS, CS<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S(g<sub>2</sub>), CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, NS, HCNS, CH<sub>3</sub>NCS, SO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, COS, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OS, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgS, AlS, Al<sub>2</sub>S, Al<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, PS, P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, Cl, Cl<sub>2</sub>, HCl, ClO, ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O, HOCl, COCl, COCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COCl, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCHCl, ONCl, NO<sub>2</sub>Cl, NaCl, (NaCl)<sub>2</sub>, MgCl, MgCl<sub>2</sub>, (MgCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, AlCl, AlCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, OAlCl, NaAlCl<sub>4</sub>, PCl, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, OPCL<sub>3</sub>, SCl, S<sub>2</sub>ClSCl<sub>2</sub>, ClSSCl, SOCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SPCL<sub>3</sub>, K, K<sub>2</sub>, KH, KCN, (KCN)<sub>2</sub>, KO, KOH, (KOH)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, (KCl)<sub>2</sub>, KAlCl<sub>4</sub>, Ca, Ca<sub>2</sub>, CaH, CaO, CaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaS, CaCl, CaCl<sub>2</sub>, Ti, TiO, TiS, TiCl, TiCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, Ti<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, OTiCl, TiOCl<sub>2</sub>, Mn, MnS, MnCl<sub>2</sub>, Fe, FeO, Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>, FeS, FeCl, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, (FeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (FeCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaFeCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>Fe, FeAl<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>, Zn, Zn(g<sub>2</sub>), ZnCl<sub>2</sub>, Pb, Pb<sub>2</sub>, PbH, PbO, PbS, PbCl, PbCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>4</sub></p>
467 solid species	<p>C, C(s<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, Na, NaH, NaCN, NaO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O(s<sub>2</sub>), Na<sub>2</sub>O(s<sub>3</sub>), Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(s<sub>2</sub>), NaOH, NaOH(s<sub>2</sub>), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s<sub>3</sub>), NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>, NaNO<sub>2</sub>, NaNO<sub>2</sub>(s<sub>2</sub>), NaNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), Na<sub>2</sub>OHNO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>), Mg, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s<sub>3</sub>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s<sub>4</sub>), Al(OH)<sub>3</sub>, NaAlO<sub>2</sub>, NaAlO<sub>2</sub>(s<sub>2</sub>), NaAlO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, AlCH<sub>2</sub>NaO<sub>5</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>(s<sub>2</sub>), SiO<sub>2</sub>(s<sub>3</sub>), SiO<sub>2</sub>(s<sub>4</sub>), SiO<sub>2</sub>(s<sub>5</sub>), (Na<sub>2</sub>O)(SiO<sub>2</sub>), (Na<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>), (Na<sub>2</sub>O)(SiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (Na<sub>2</sub>O)(SiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(s<sub>2</sub>), (Na<sub>2</sub>O)(SiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(s<sub>3</sub>), Na<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>6</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>19</sub>, MgSiO<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), MgSiO<sub>3</sub>(s<sub>3</sub>), MgSiO<sub>3</sub>(s<sub>4</sub>), Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>(s<sub>2</sub>), Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>(s<sub>3</sub>), (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(SiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>, Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, NaAlSiO<sub>4</sub>, NaAlSiO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), NaAlSiO<sub>4</sub>(s<sub>3</sub>), NaAlSiO<sub>4</sub>(s<sub>4</sub>), NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(s<sub>2</sub>), NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>12</sub>H<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>18</sub>, Mg<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>, P, P(s<sub>4</sub>), P(s<sub>3</sub>), P(s<sub>2</sub>), P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>), Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, AlP, AlPO<sub>4</sub>, AlPO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), AlPO<sub>4</sub>(s<sub>3</sub>), S, S(s<sub>2</sub>), SO<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), Na<sub>3</sub>(OH)(SO<sub>4</sub>), MgS, MgSO<sub>4</sub>, AlS, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, Mg<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>MgSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>, NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Cl(s<sub>2</sub>), CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl, NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), NaCl, NaClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), MgCl<sub>2</sub>, Mg(OH)Cl, NaMgCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, OAlCl, NaAlCl<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>, K, KH, KCN, KO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KOH, KOH(s<sub>2</sub>), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), KHCO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, KAlO<sub>2</sub>, KAlO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s<sub>2</sub>), K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s<sub>3</sub>), K<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, K<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>(s<sub>2</sub>), KAlSiO<sub>4</sub>, KAlSiO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(s<sub>2</sub>), KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(s<sub>2</sub>), KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(s<sub>3</sub>), KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>, KAl<sub>7</sub>Si<sub>11</sub>O<sub>30</sub>(OH)<sub>6</sub>, KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), K<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KCl, KClO<sub>4</sub>, KClO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), KMgCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, KAlCl<sub>4</sub>, Ca, Ca(s<sub>2</sub>), CaH<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>, CaO, CaO<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaAl<sub>2</sub>, CaAl<sub>4</sub>, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, CaSi, CaSi<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>Si, CaSiO<sub>3</sub>, CaSiO<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(s<sub>3</sub>), Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Na<sub>2</sub>CaSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>, CaOMgOSiO<sub>2</sub>, MgOCaOSi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgOCa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgOCa<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>, CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>, CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(s<sub>2</sub>), Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>60</sub>(OH)<sub>12</sub>, Ca<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(OH), Ca<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, (CaO)<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>, Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, CaO<sub>6</sub>P<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(s<sub>2</sub>), Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(s<sub>2</sub>), CaHPO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, Ca<sub>5</sub>HO<sub>13</sub>P<sub>3</sub>, CaS, CaSO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), CaCl<sub>2</sub>, CaOCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CaCl<sub>3</sub>, Ti, Ti(s<sub>2</sub>), TiH<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), Na<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (Na<sub>2</sub>O)(TiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>8</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, (Na<sub>2</sub>O)(TiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, MgTiO<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Al<sub>4</sub>TiO<sub>8</sub>, TiS, TiS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>(s<sub>2</sub>), TiS<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>S, Ti<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TiCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O, K<sub>8</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), Ca<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ca<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s<sub>2</sub>), Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, CaSiTiO<sub>5</sub>, Mn, MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>18</sub>, Mn<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, MnP, MnP<sub>3</sub>, MnHPO<sub>4</sub>, MnS, MnS<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, MnCl<sub>2</sub>, (MnO)(TiO<sub>2</sub>), MnTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), MnTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), Fe, Fe(s<sub>2</sub>), Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>C(s<sub>2</sub>), Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>4</sub>N(s<sub>2</sub>), FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s<sub>3</sub>), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s<sub>3</sub>), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s<sub>4</sub>), Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>, (Na<sub>2</sub>O)(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (MgO)(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), FeAl<sub>3</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, FeSi, FeSi<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Si<sub>7</sub>, FeSiO<sub>3</sub>, FeSiO<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), FeSiO<sub>3</sub>(s<sub>3</sub>), (FeO)<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>), (FeO)<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (FeO)<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Fe<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>, Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, FeP, FeP<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>P, Fe<sub>3</sub>P, FeO<sub>4</sub>P, FeS, FeS(s<sub>2</sub>), FeS(s<sub>3</sub>), FeS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>(s<sub>2</sub>), Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeOCl, NaFeCl<sub>4</sub>, FeAl<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>, KFe<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, KFeCl<sub>3</sub>, KFeCl<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>, CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaFe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ca<sub>2</sub>FeSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, FeTi, Fe<sub>2</sub>Ti, (FeO)(TiO<sub>2</sub>), FeTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (FeO)<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>), Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ti, Mn<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, (MnO)(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zn, Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>(s<sub>2</sub>), Zn(OH)<sub>2</sub>(s<sub>3</sub>), ZnCO<sub>3</sub>, Zn<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ZnP<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, ZnS, ZnS(s<sub>2</sub>), Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CS<sub>3</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), ZnSO<sub>4</sub>(s<sub>3</sub>), ZnO(ZnSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl, CaZn, CaZn<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (ZnO)<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>), ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Pb, PbO, PbO(s<sub>2</sub>), PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub>, (PbO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O), PbCO<sub>3</sub>, PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (PbO)(PbCO<sub>3</sub>), Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PbO), Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pb, Mg<sub>2</sub>Pb, Mg<sub>2</sub>Pb(s<sub>2</sub>), (PbO)(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (PbO)(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, (PbO)<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), PbSiO<sub>3</sub>, PbSiO<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), (PbO)<sub>4</sub>(SiO<sub>2</sub>), PbHPO<sub>4</sub>, PbS, Pb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, PbSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), PbOPbSO<sub>4</sub>, (PbO)<sub>2</sub>(PbSO<sub>4</sub>), (PbO)<sub>3</sub>(PbSO<sub>4</sub>), (PbO)<sub>4</sub>(PbSO<sub>4</sub>), PbSO<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PbSO<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, PbCl<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>NH<sub>4</sub>Cl, PbClOH, Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>(PbCO<sub>3</sub>), PbCa<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Pb<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, Pb<sub>8</sub>CaSi<sub>6</sub>O<sub>21</sub>, (PbO)(TiO<sub>2</sub>), (PbO)(TiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Pb(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PbO)<sub>3</sub>, PbFe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, PbFe<sub>10</sub>O<sub>16</sub>, Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Pb<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>17</sub>, PbZnSiO<sub>4</sub>, Pb<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Pb<sub>8</sub>ZnSi<sub>6</sub>O<sub>21</sub></p>

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Cl 转化规律

秸秆、树皮、木屑、废木和橄榄渣 5 种生物质在空气过剩系数  $\lambda$  为 1.0, 1.2 和 1.4 条件下主要含 Cl 组元在温度为 400~1600 K 范围内的转化规律如图 1 所示. 需特别说明的是, 为了便于表达, 图 1~3 中同一种组元  $\lambda=1.0$  时采用空心符号,  $\lambda=1.2$  时用空心符号内有+,  $\lambda=1.4$  时用空心符号内有 $\times$ 表示. 以图 1(a)中的 KCl(s)为例,  $\lambda$  为 1.0,

1.2 和 1.4 时分别采用  $\circ$ ,  $\oplus$ 和 $\otimes$ 表达. 由图可见, 3 种空气过剩系数下的各组元变化规律图几乎重叠, 即  $\lambda$  对 5 种生物质含 Cl 组元的变化规律影响不大. 由图 1(a)可知, 当温度低于 800 K 时秸秆的含 Cl 组元主要以 KCl(s)形式存在. 当温度在 800~1000 K 范围时, HCl(g)含量逐渐增多, 并达到最大值, 同时 KCl(s)在 1000 K 时减少为 0, 因此, 可以推断 HCl(g)是由 KCl(s)转化而来; 温度高于 1000 K 时, HCl(g)含量单调下降, 而 KCl(g)则单调上升, 同时有少量的(KCl)<sub>2</sub>(g)和 NaCl(g)生成.

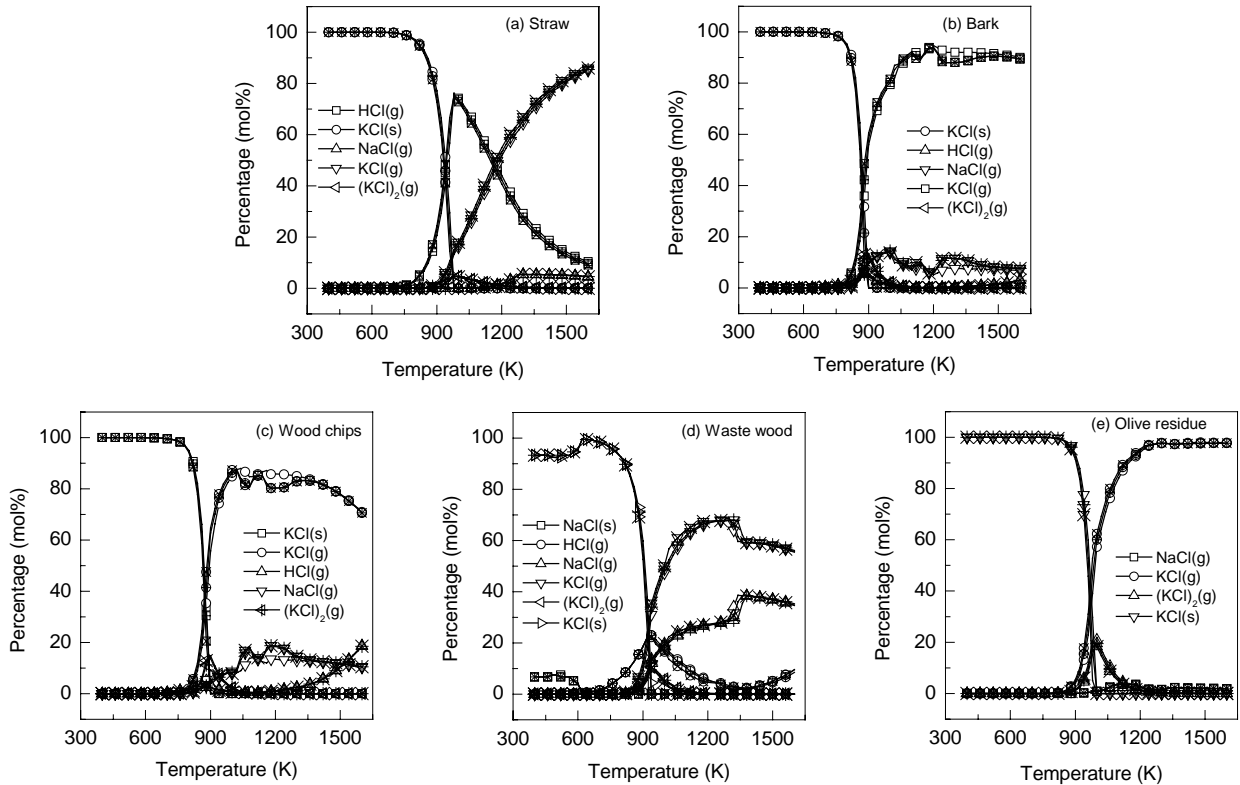


图1 五种生物质在温度为400~1600 K与空气过剩系数为1.0, 1.2, 1.4的燃烧条件下Cl元素组分变化规律  
Fig.1 Transformation of chlorine element for five biomass fuels during combustion in the temperature range from 400 to 1600 K with excess air coefficient as 1.0, 1.2 and 1.4, respectively

图1(b)和1(c)所示的树皮与木屑在上述燃烧条件下含Cl组元变化规律基本相同,即温度低于800 K时以KCl(s)形式存在;在800~900 K范围内完成固-气相转化,生成以KCl(g)为主的气态物质;在800~900 K的固-气相转变阶段内都有(KCl)<sub>2</sub>(g)生成,且随着KCl(s)固态的消失而逐渐减少直至为0.不同之处在于温度高于1000 K时树皮燃烧逸出的KCl(g)和NaCl(g)量基本不变;但木屑随燃烧温度升高KCl(g)含量有所降低,HCl(g)含量有所升高.

由图1(d)可以看出,由于废木中Na含量较高,因此含Cl气态组元中NaCl(g)含量比其他几种生物质多;且温度在700 K左右时有HCl(g)生成;在900 K左右时HCl(g)达到最大值,然后开始下降,在高于1400 K时HCl(g)则又开始上升;在900~1300 K的温度范围内KCl(g)和NaCl(g)含量逐渐升高,在1300 K左右NaCl(g)含量升高而KCl(g)降低,在高于1400 K时KCl(g)和NaCl(g)都降低,此时HCl(g)量升高.

由图1(e)可以看出,橄榄渣燃烧在低于900 K时以KCl(s)为主,900~1000 K温度范围内KCl(s)减少,KCl(g)和(KCl)<sub>2</sub>(g)生成并逐渐增多;在1000~1150 K范围内(KCl)<sub>2</sub>(g)减少,而KCl(g)继续增大并达到一定值.在高

于1100 K时有极少量的NaCl(g)生成,且其量随温度变化不大.

上述计算结果表明,在燃烧条件下5种生物质中Cl以气态组元逸出的开始温度范围为800~1000 K,且温度高于1000 K时的含Cl气态组元主要以KCl(g)逸出.这一计算结果与Knudsen等<sup>[8]</sup>的实验结果可较好地符合.Knudsen等<sup>[8]</sup>的实验结果表明,燃烧温度低于773 K时,25%~70%的含Cl组元会转变为气态产物;其他含Cl组元在973~1073 K时大部分以KCl(g)形式转变为气态;高于1073 K时,含Cl组元全部转化为气态.

### 3.2 K转化规律

热力学平衡计算表明,虽然生物质中K含量较高,但燃烧过程中K会与Si, Ca等元素形成多种固态组元,在温度较高时才会有一定量含K气态组元生成,这些含K气态组元是诱发生物质燃烧反应器运行问题的关键.不同的生物质在燃烧过程中会形成如下含K组元中的一部分,如KOH(g), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), KAlO<sub>2</sub>(s), KAlSiO<sub>4</sub>(s), KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(s), KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(s<sub>2</sub>), KCl(s), KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(s), KCl(g), (KCl)<sub>2</sub>(g), K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(s), K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(s), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g), KNO<sub>3</sub>(s<sub>2</sub>), K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s), K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s<sub>2</sub>), K<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>(s)和K<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>(s<sub>2</sub>).虽然含K组元种

类很多,但含 K 气态组元只有 KOH(g), KCl(g), (KCl)<sub>2</sub>(g) 和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g)四种. 由于本工作所研究的几种生物质在燃烧过程中产生的含 K 固态组元种类较多,为了更好地表

达含 K 气态组元的变化规律,图 2 对有些生物质含 K 固态组元与含 K 气态组元区别表达,含 K 固态组元用线段表示,含 K 气态组元则用线段和符号表示.

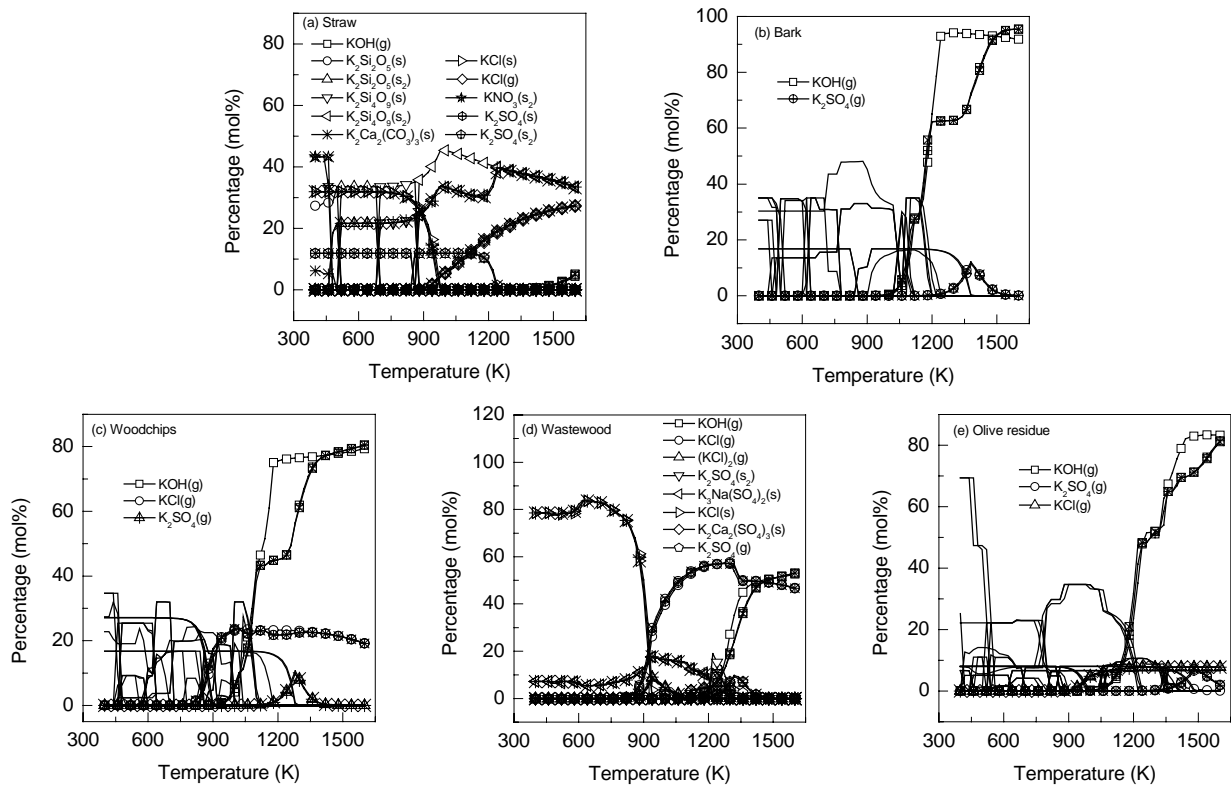


图 2 五种生物质在温度为 400~1600 K 与空气过剩系数为 1.0, 1.2, 1.4 的燃烧条件下 K 元素组分变化规律  
Fig.2 Transformation of gaseous potassium for five biomass fuels during combustion in the temperature range from 400 to 1600 K with excess air coefficient as 1.0, 1.2 and 1.4, respectively

图 2(a)所示秸秆中含 K 组元在低于 820 K 时皆为固态,且相互转换.当温度高于 820 K 时开始有 KCl(g)生成,且其含量随着温度的升高而单调升高;当温度高于 1300 K 时有 KOH(g)生成,且随温度升高而单调升高.

图 2(c)所示木屑的含 K 组元 KOH(g)和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g)变化规律与图 2(b)相似,即λ=1.0 时在 880~1180 K 温度范围内 KOH(g)直线上升,其后变化缓慢但含量仍在变大,没有 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g)生成.λ为 1.2 和 1.4 时在 880~1120 K 范围内 KOH(g)直线上升;1120~1260 K 温度范围内 KOH(g)上升速率变小,且此时 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g)开始生成并单调上升;温度高于 1260 K 时,KOH(g)继续单调升高,而 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g)则单调下降;KCl(g)在 720 K 时开始生成并单调升高,在 1000 K 时达到最大值 24%,其后随温度的升高缓慢降低至 19.2%.

由图 2(d)可以看出,废木在燃烧过程中产生含 K 组元的种类不多,在低于 870 K 时主要是固态 KCl(s);温度较高时气态产物则为 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g), KOH(g), KCl(g)和 (KCl)<sub>2</sub>(g).在 740 K 时 KCl(g)有极少量生成,到 1300 K

时达到最大值,然后随温度的升高而降低,但降低幅度较小.(KCl)<sub>2</sub>(g)在 800 K 时生成,940 K 时达到最大值 9%左右,然后随温度上升而下降,于 1200 K 时基本消失.KOH(g)在 1000 K 时开始生成,且随温度升高而单调升高.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g)在 1140 K 时开始生成,随温度升高含量增大,1320 K 时达到最大值然后开始下降,至 1500 K 左右时基本消失.λ为 1.0 时 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g)的量略少于λ为 1.2 和 1.4 时的量.

图 2(e)所示橄榄渣中含 K 固态组元种类较多,含 K 气态组元为 KCl(g), KOH(g)和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g).880 K 时 KCl(g)开始生成,在 1200 K 左右达到最大值,高于 1200 K 以后处于平稳阶段,基本没有变化.KOH(g)在温度为 1000 K 时开始生成并随温度升高而单调上升,在 1200~1300 K 范围内变化较为缓慢.λ为 1.0 时 KOH(g)含量大于λ为 1.2 和 1.4 时的.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g)则在温度为 1300 K 时开始生成,λ为 1.0 时 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g)的量较少,λ为 1.2 和 1.4 时 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g)含量于 1480 K 时达到最大值,然后随温度上升而下降.

通过比较图 2 可以看出, 秸秆、树皮、木屑、废木、橄榄渣 5 种生物质燃烧过程中, K 在温度低于 900 K 时会形成多种固态组元, 温度高于 900 K 时则会有 KOH(g), KCl(g), (KCl)<sub>2</sub>(g) 和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g) 等气态组元生成, KCl(g) 和 (KCl)<sub>2</sub>(g) 在较低温度(800 K 左右)时开始生成, KOH(g) 和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g) 则在较高温度开始生成, 且在 λ 为 1.0 时较 λ 为 1.2 和 1.4 时 KOH(g) 量多, 而 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g) 则较少. 总体而言, λ 对生物质燃烧过程中含 K 气态组元的影响较小, 理论计算结果与实验结果基本相符. Knudsen 等<sup>[8]</sup>的实验结果表明, 生物质在燃烧条件下含 K 组元在高于 973 K 时会转变成气相, 且随温度的升高, 气相总浓度会升

高; 在 1523 K 燃烧时 50%~90% 的含 K 组元会转变成气相物质.

### 3.3 Na 转化规律

热力学平衡计算表明, 5 种生物质中的 Na 在燃烧过程中的生成物主要为 Na(g), NaCl(s), NaOH(g), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g), NaCl(g), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s<sub>2</sub>), K<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(s), Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>(s), Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(s), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s<sub>3</sub>), Na<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>(s) 和 Na<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)(s) 等. 从图 3 所示的 5 种生物质含 Na 组元在 λ 为 1.0, 1.2 和 1.4 燃烧条件下的变化规律可知, 不同的生物质种类生成的含 Na 组元种类不尽相同.

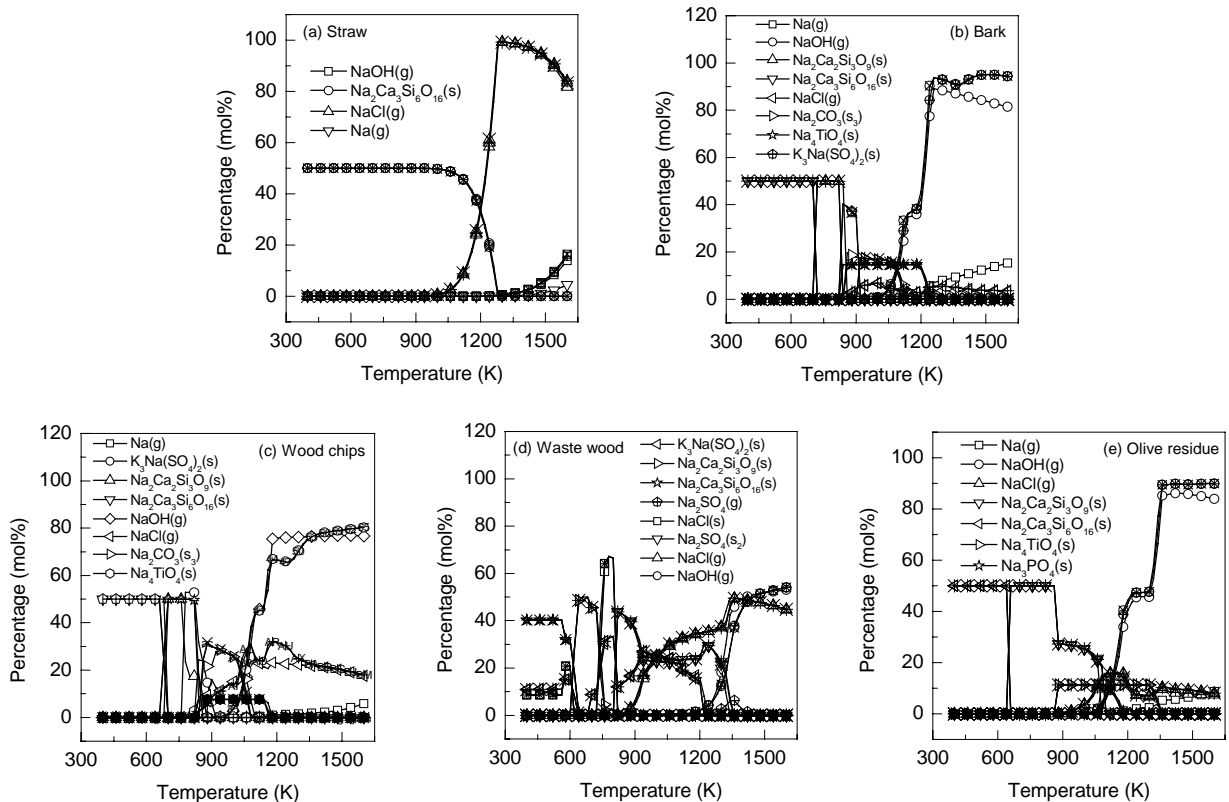


图 3 五种生物质在温度为 400~1600 K 与空气过剩系数为 1.0, 1.2, 1.4 的燃烧条件下 Na 元素组分变化规律  
Fig.3 Transformation of gaseous sodium species for five biomass fuels during combustion in the temperature range from 400 to 1600 K with excess air coefficient as 1.0, 1.2 and 1.4, respectively

图 3(a)所示秸秆在 400~1600 K 温度范围内仅有 Na(g), NaCl(g), NaOH(g) 和 Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(s) 四种含 Na 组元生成. 温度低于 1000 K 时主要是 Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(s), 且其在 1000~1300 K 范围内逐渐减少至消失; 而 NaCl(g) 则逐渐增多, 并且在 1300 K 时达到最大值, 然后又降低; 温度高于 1300 K 时有 NaOH(g) 生成并逐渐增多; Na(g) 则在 λ 为 1.0 且温度高于 1400 K 时有少量生成, 且随温度升高而单调升高.

由图 3(b)可知, 树皮在燃烧过程中生成的含 Na 组

元种类较多, 但含 Na 气态组元仅有 Na(g), NaCl(g) 和 NaOH(g), 且在温度高于 800 K 时开始生成; 随着温度的升高, NaOH(g) 含量增大, 在 1250 K 时趋于平稳; 在 λ 为 1.0 时, Na(g) 在 1250 K 时开始生成, 并随温度升高而单调升高, 此时, NaOH(g) 含量降低; 当 λ 为 1.2 和 1.4 时没有 Na(g) 生成, 因此 NaOH(g) 含量基本不变. NaCl(g) 在 850 K 左右开始生成, 1000 K 时达到最大值, 然后降低, 1200 K 时又上升, 在 1260 K 时又达到一峰值, 然后单调下降.

图 3(c)所示木屑中含 Na 组元变化规律与图 3(b)树皮较为相似, 且含 Na 气态组元种类相同, 即含 Na 气态组元在 800 K 左右开始产生; NaOH(g)随温度升高含量增大, 在 1200 K 左右时变化缓慢; NaCl(g)在 800 K 左右时开始生成且逐渐上升; Na(g)在 $\lambda$ 为 1.0、温度为 1000 K 时开始生成, 并随温度升高而缓慢单调升高。

图 3(d)所示废木含 Na 固态产物与秸秆、树皮和木屑相同, 但含 Na 气态组元主要为 NaOH(g)和 NaCl(g)。在 800 K 时 NaCl(g)开始生成, 并单调升高, 在 1300 K 时, 则随温度升高而降低。NaOH(g)则是在 1200 K 时开始生成, 并随温度升高而单调升高。

图 3(e)所示橄榄渣在温度低于 850 K 时含 Na 固态组元主要为 Na 与 Ca, Si, P 等元素形成的化合物。NaCl(g)在温度为 900 K 时生成, 且随温度升高而升高; 1080 K 时趋于稳定, 在 1080~1180 K 内变化不大, 然后开始下降, 当温度高于 1350 K 时又趋于稳定。NaOH(g)则是在 1000 K 时开始生成, 并随温度升高而单调上升, 且分别在 1200~1300 和 1360~1600 K 范围内含量变化不大。当 $\lambda$ 为 1.0 时, Na(g)在 1150 K 时开始生成, 并随温度升高而单调升高; 而当 $\lambda$ 为 1.2 和 1.4 时没有 Na(g)生成。 $\lambda$ 除对 Na(g)有影响外, 对其他产物影响不大。

### 3.4 Cl, K 和 Na 在燃烧过程中的气态组元浓度

生物质燃烧过程排放的含 Cl, K 或 Na 气态组元在

燃烧反应器中一部分被吸附在反应器表面, 一部分随烟气排入到大气中。本工作基于热力学平衡计算结果, 计算了 5 种生物质燃烧过程中含 Cl, K 和 Na 气态组元理论浓度。理论浓度计算结果没有考虑反应器吸附含 Cl, K 和 Na 气态组元量, 因此真实燃烧反应器排放的含 Cl, K 和 Na 气态组元浓度应低于理论计算值。

秸秆中 Cl, K 和 Na 气态组元总浓度和主要气态组元浓度在 $\lambda$ 分别为 1.0, 1.2 和 1.4 的条件下的值如图 4 所示。由图可以看出, 含 Cl, K 和 Na 气态组元总浓度值和主要的几种气态化合物在 3 种不同 $\lambda$ 下的浓度值的变化趋势是相同的, 即, 几乎均是在同一温度下达到最大值; 所不同的是同一温度下的主要气态组元浓度值的大小和总浓度最大值不同。随着 $\lambda$ 的增大, 含 Cl, K 和 Na 气态组元总浓度值降低, 说明含 Cl, K 和 Na 气态组元总浓度的降低是由于引入反应器的空气量增大对其稀释所致。由图 4(a)可知, 当 $\lambda$ 为 1.0 时, 含 Cl 气态组元的总浓度在 980 K 时达到  $583 \times 10^{-6}$  的最大值, 并不再随温度的升高而变化; 含 K 元素气态组元总浓度则随着温度的上升而单调升高, 在 1600 K 的本研究最高温度时达到  $582 \times 10^{-6}$  的最大值; 含 Na 气态组元总浓度在 1300 K 时达到最大值  $32 \times 10^{-6}$ , 随燃烧温度增加则保持这一值不变。

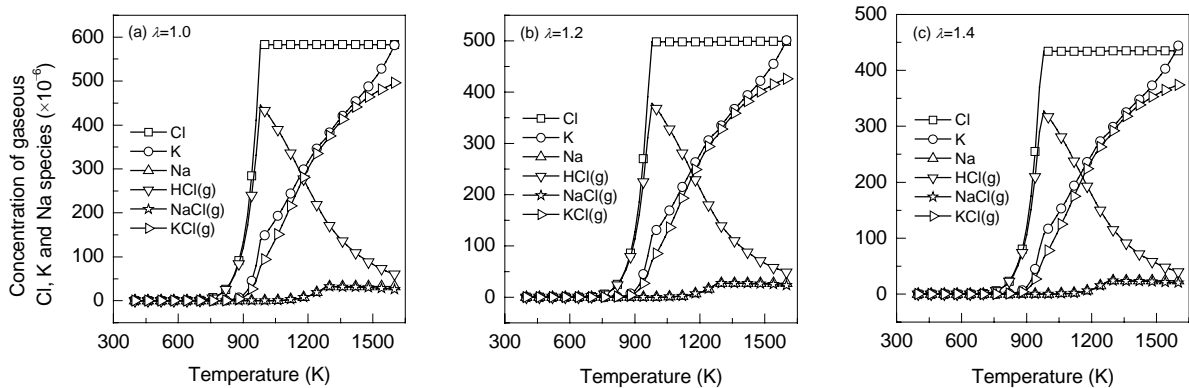


图 4 秸秆在温度为 400~1600 K 与空气过剩系数为 1.0, 1.2, 1.4 的燃烧条件下 Cl 及碱金属 K, Na 气态浓度随温度变化关系  
Fig.4 Influence of temperature on concentrations of accumulated gaseous species and main species containing chlorine, potassium and sodium for straw during combustion from 400 to 1600 K with excess air coefficient as 1.0, 1.2 and 1.4, respectively

由图 4(a)可知,  $\lambda$ 为 1.0 时燃烧秸秆排放的 HCl(g)在 980 K 时达到最大浓度, 为  $445 \times 10^{-6}$ , 随温度升高而降低; KCl(g)在 840 K 时开始生成, 并且单调升高, 至最高温度 1600 K 时达到  $496 \times 10^{-6}$ ; NaCl(g)的浓度变化趋势与含 Na 气态组元总浓度变化趋势相同。图 4(b)和图 4(c)中所示 $\lambda$ 分别为 1.2 和 1.4 的燃烧条件下, 含 Cl, K, Na 气态组元总浓度和各主要气态组元的浓度的变化规

律与图 4(a)中相同, 含 Cl 气态组元总浓度在 980 K 时分别达到最大值  $498 \times 10^{-6}$  和  $435 \times 10^{-6}$ ; 含 K 气态组元总浓度分别为  $501 \times 10^{-6}$  和  $444 \times 10^{-6}$ ; 含 Na 气态组元总浓度分别为  $27 \times 10^{-6}$  和  $24 \times 10^{-6}$ ; HCl(g)在 980 K 时达到最大浓度  $378 \times 10^{-6}$  和  $327 \times 10^{-6}$ ; KCl(g)则分别为  $426 \times 10^{-6}$  和  $374 \times 10^{-6}$ 。

对树皮, 由图 5(a)~5(c)可以看出, 随着 $\lambda$ 自 1.0 增

加到 1.4, 含 Cl, K 和 Na 气态组元的总浓度值降低, 但变化趋势相似. 在 Cl, K 和 Na 三种元素中, 气态组元总浓度值最大的为 K, 对应的最大浓度的含 K 气态产物组元为 KOH(g), 而含 Cl 和 Na 的气态组元总浓度较小. 在 900 K 时含 Cl 气态组元总浓度值达到最大,  $\lambda$  为 1.0 时为  $12 \times 10^{-6}$ ,  $\lambda$  为 1.2 时为  $10 \times 10^{-6}$ ,  $\lambda$  为 1.4 时为  $9 \times 10^{-6}$ ,

并不再随温度增加而变化. 在 1260 K 时,  $\lambda$  为 1.0, 1.2 和 1.4 对应的含 K 气态组元总浓度分别为  $271 \times 10^{-6}$ ,  $231 \times 10^{-6}$  和  $201 \times 10^{-6}$ ; 含 Na 气态组元总浓度则分别为  $25 \times 10^{-6}$ ,  $21 \times 10^{-6}$  和  $18 \times 10^{-6}$ . 3 种气态组元主要以 KCl(g), KOH(g), NaOH(g) 的形式存在.

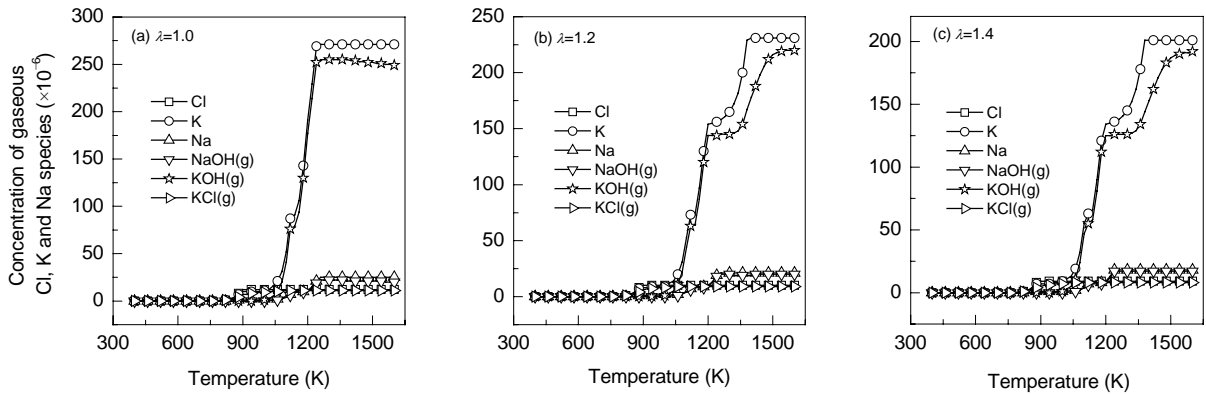


图 5 树皮在温度为 400~1600 K 与空气过剩系数为 1.0, 1.2, 1.4 的燃烧条件下 Cl 及碱金属 K, Na 气态浓度随温度变化关系  
Fig.5 Influence of temperature on concentrations of accumulated gaseous species and main species containing chlorine, potassium and sodium for bark during combustion from 400 to 1600 K with excess air coefficient as 1.0, 1.2 and 1.4, respectively

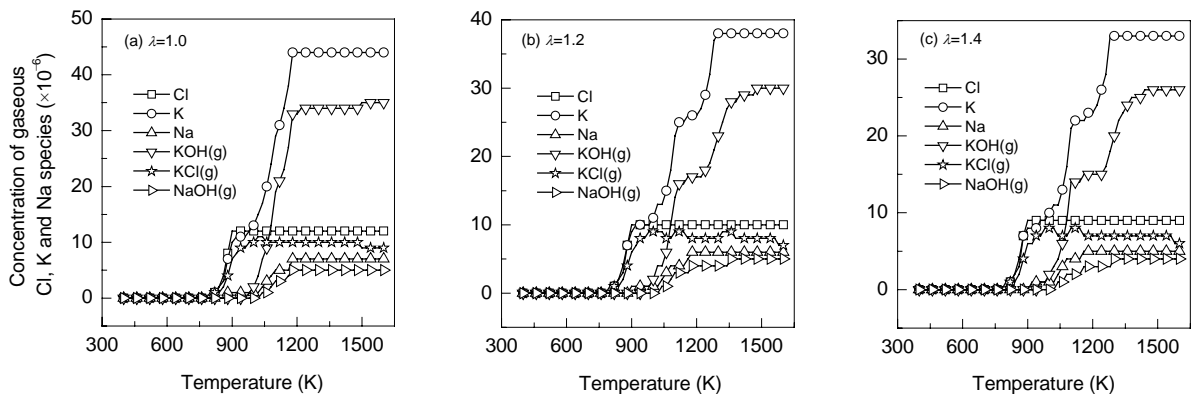


图 6 木屑在温度为 400~1600 K 与空气过剩系数为 1.0, 1.2, 1.4 的燃烧条件下 Cl 及碱金属 K, Na 气态浓度随温度变化关系  
Fig.6 Influence of temperature on concentrations of accumulated gaseous species and main species containing chlorine, potassium and sodium for woodchips during combustion from 400 to 1600 K with excess air coefficient as 1.0, 1.2 and 1.4, respectively

图 6 示出了木屑在 3 种  $\lambda$  条件下含 Cl, K 和 Na 气态组元总浓度、主要气态组元浓度和燃烧温度的变化规律. 可以看出, 木屑的含 Cl 气态组元总浓度在 900 K 时达到最大值, 并不再随温度增加而变化, 3 种  $\lambda$  条件下的最大值分别为  $12 \times 10^{-6}$ ,  $10 \times 10^{-6}$  和  $9 \times 10^{-6}$ , 且主要以 KCl(g) 形式存在. 含 K 气态组元总浓度在  $\lambda$  为 1.0, 1.2 和 1.4 时的最大值分别为 1180 K 时的  $44 \times 10^{-6}$ , 1280 K 时的  $38 \times 10^{-6}$  和 1280 K 时的  $33 \times 10^{-6}$ , 且主要是以 KOH(g) 的形式存在. 含 Na 气态组元主要以 NaOH(g) 存在, 总浓度则是在 1180 K 时达到最大值, 在  $\lambda$  为 1.0, 1.2 和 1.4 时分别为  $7 \times 10^{-6}$ ,  $6 \times 10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-6}$ .

化规律可以看出, 含 Cl 气态组元在燃烧温度为 600 K 时开始生成, 800~900 K 范围内迅速升高, 以后则保持不变, 且主要以 NaCl(g), KCl(g) 的形式存在. 含 K 和 Na 气态组元在燃烧温度为 840 K 时开始生成, 浓度持续升高, 当温度为 1320 K 时总浓度达到最大值, 并不再随温度的升高而增大. 含 K 气态组元主要是以 KOH(g) 和 KCl(g) 形式存在; 而含 Na 气态组元主要是以 NaOH(g) 和 NaCl(g) 形式存在. 在 3 个不同的  $\lambda$  条件下, 含 Cl 气态组元最大总浓度分别达到  $85 \times 10^{-6}$ ,  $73 \times 10^{-6}$ ,  $63 \times 10^{-6}$ , 含 K 气态组元最大总浓度分别为  $101 \times 10^{-6}$ ,  $85 \times 10^{-6}$  和  $76 \times 10^{-6}$ , 含 Na 气态组元最大总浓度则分别达到  $66 \times 10^{-6}$ ,  $56 \times 10^{-6}$  和  $49 \times 10^{-6}$ .

由图 7 所示废木的含 Cl, K 和 Na 气态组元浓度变



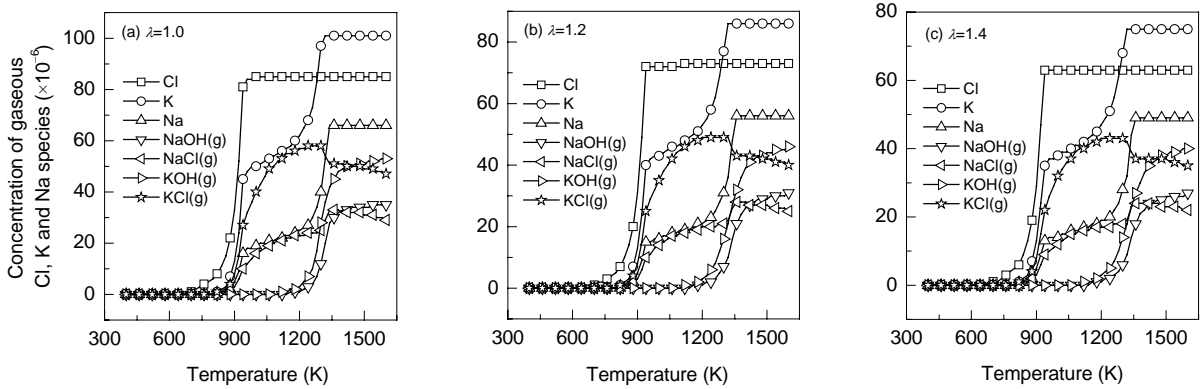


图 7 废木在温度为 400~1600 K 与空气过剩系数为 1.0, 1.2, 1.4 的燃烧条件下 Cl 及碱金属 K, Na 气态浓度随温度变化关系  
Fig.7 Influence of temperature on concentrations of accumulated gaseous species and main species containing chlorine, potassium and sodium for waste wood during combustion from 400 to 1600 K with excess air coefficient as 1.0, 1.2 and 1.4, respectively

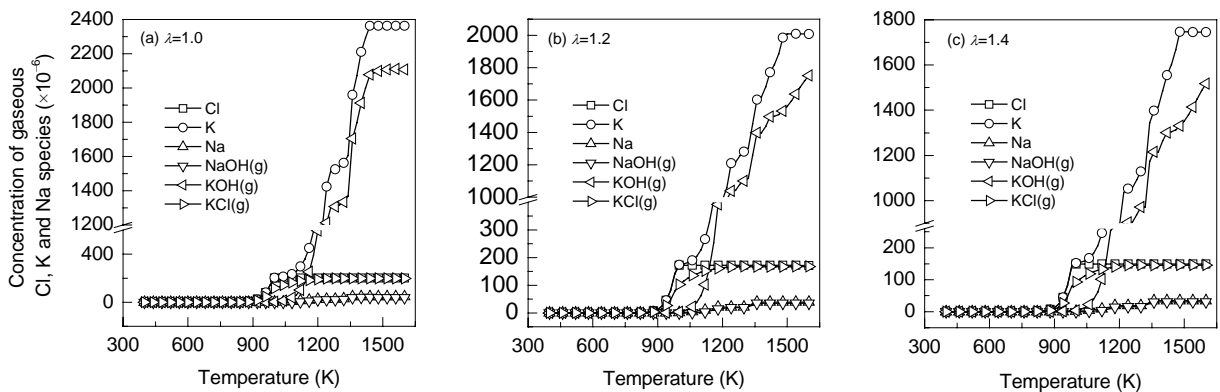


图 8 橄榄渣在温度为 400~1600 K 与空气过剩系数为 1.0, 1.2, 1.4 的燃烧条件下 Cl 及碱金属 K, Na 气态浓度随温度变化关系  
Fig.8 Influence of temperature on concentrations of accumulated gaseous species and main species containing chlorine, potassium and sodium for olive residue during combustion from 400 to 1600 K with excess air coefficient as 1.0, 1.2 and 1.4, respectively

图 8 示出了橄榄渣在 3 种不同的  $\lambda$  燃烧条件下含 Cl, K 和 Na 气态组元总浓度、主要组元浓度和燃烧温度的变化规律. 由于橄榄渣中 K 元素含量较高, 计算结果表明, 燃烧过程中产生的含 K 气态组元的总浓度值也较其他 4 种生物质高. 橄榄渣燃烧温度大于 900 K 时, 开始释放出含 K 气态组元; 当燃烧温度在 1420 K 左右, 含 K 气态组元主要是以 KOH(g)形式存在. 含 Cl 气态组元在 820 K 时开始生成且浓度随温度升高而升高, 在 1000 K 时达到最大值, 主要是以 KCl(g)为主. 含 Na 气态组元在 960 K 时生成, 浓度随温度升高而升高, 在燃烧温度为 1360 K 时总浓度达到最大值, 主要是以 NaOH(g)为主. 在 3 个不同的  $\lambda$  条件下, 含 Cl 气态组元总浓度分别达到  $202 \times 10^{-6}$ ,  $172 \times 10^{-6}$  和  $149 \times 10^{-6}$ , 含 K 气态组元总浓度分别为  $2363 \times 10^{-6}$ ,  $2009 \times 10^{-6}$  和  $1746 \times 10^{-6}$ , 含 Na 气态组元总浓度分别达到  $46 \times 10^{-6}$ ,  $39 \times 10^{-6}$  和  $34 \times 10^{-6}$ .

通过对 5 种生物质在燃烧过程中含 Cl, K 和 Na 气态组元浓度随温度及空气过剩系数变化的结果比较可

以看出, 不同生物质种类在燃烧过程中所排放的含 Cl, K 和 Na 气态组元浓度有显著区别, 含 Cl 气态组元主要是以 KCl(g)形式存在, 含 K 和含 Na 气态组元则主要是以 KOH(g)和 NaOH(g)形式存在. 空气过剩系数对产物种类影响不大, 但由于总空气量增多, 会使气态产物组元浓度降低.

### 4 结论

通过对秸秆、树皮、木屑、废木和橄榄渣 5 种生物质在燃烧条件下 Cl 及碱金属产物的转化规律的热力学平衡计算, 可得出如下结论:

- (1) 空气过剩系数对 5 种生物质燃烧过程中 Cl 和碱金属产物的种类和浓度影响较小, 对各气态组元浓度影响较大, 随着空气过剩系数增大, 气态组元浓度减小.
- (2) Cl 在低于 800 K 时主要是以 KCl(s)形式存在, 高于 1000 K 时则会全部转化为气态组元, 主要为 HCl(g), KCl(g), (KCl)<sub>2</sub>(g)和 NaCl(g)等. 生物质种类不同, 气态组元中不同化合物的量也不同.

(3) K 在低于 850 K 时主要与 Si, Al 等形成固态化合物, 在 850 K 左右时开始生成气态组元。在燃烧条件下, 主要以  $\text{KCl}(\text{g})$ ,  $\text{KOH}(\text{g})$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{g})$  三种气态逸出。 $\text{KCl}(\text{g})$  在 850 K 左右生成, 随温度升高而单调升高; 在 1300 K 左右时有  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{g})$  生成。

(4) Na 和 K 变化规律较相似, 即在温度低于 850 K 时主要与 Si, Ca 等形成固态化合物, 高于 850 K 时产生含 Na 气态组元  $\text{Na}(\text{g})$ ,  $\text{NaOH}(\text{g})$  和  $\text{NaCl}(\text{g})$ 。 $\text{NaCl}(\text{g})$  在 850 K 左右时生成, 随温度升高含量增多, 在 1300 K 左右时由于  $\text{NaOH}(\text{g})$  的增多  $\text{NaCl}(\text{g})$  减少。当空气过剩系数大于 1 时没有  $\text{Na}(\text{g})$  生成。 $\text{NaSO}_4(\text{g})$  只有在木屑中有少量生成。

(5) 基于热力学平衡计算, 最大程度减少 5 种生物质在燃烧过程中 Cl 及碱金属 K 和 Na 的气态组元逸出量的燃烧温度为 850 K 以下; 燃烧温度高于 900 K 时, Cl 及碱金属 K, Na 等气态产物开始逸出。

#### 参考文献:

- [1] 张明, 袁益超, 刘聿拯. 生物质直接燃烧技术的发展研究 [J]. 能源研究与信息, 2005, 21(1): 15–20.
- [2] 刘建禹, 翟国勋, 陈荣耀. 生物质燃料直接燃烧过程特性的分析 [J]. 东北农业大学学报, 2001, 32(3): 290–294.
- [3] Hughes E. Biomass Cofiring: Economics, Policy and Opportunities [J]. Biomass and Bioenergy, 2000, 19(6): 457–465.
- [4] Nussbaumer T. Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction [J]. Energy Fuels, 2003, 17(6): 1510–1521.
- [5] Robinson A L, Junker H, Baxter L L. Pilot-scale Investigation of the Influence of Coal–Biomass Cofiring on Ash Deposition [J]. Energy Fuels, 2002, 16(2): 343–355.
- [6] Onderwater M Z, Blomquist J P, Skrifvars B J. The Prediction of Behaviour of Ashes from Five Different Solid Fuels in Fluidised Bed Combustion [J]. Fuel, 2000, 79: 1353–1361.
- [7] Miller B B, Kandiyoti R, Dugwell D R. Trace Element Emissions from Co-combustion of Secondary Fuels with Coal: A Comparison of Bench-scale Experimental Data with Predictions of a Thermodynamic Equilibrium Model [J]. Energy Fuels, 2002, 16(4): 956–963.
- [8] Knudsen J N, Jensen P A, Dam-Johansen K. Transformation and Release to the Gas Phase of Cl, K and S during Combustion of Annual Biomass [J]. Energy Fuels, 2004, 18(5): 1385–1399.
- [9] 肖军, 段菁春, 王华. 低温热解生物质与煤共燃的结渣、积灰和磨损特性分析 [J]. 能源工程, 2003, (3): 9–13.
- [10] 杨学民, 李季, 姚建中, 等. 麦秆热转化过程钾、氯和硫逸出行为的热力学平衡分析 [A]. 中国生物能技术研讨会论文集 [C]. 2002. 10.
- [11] 李季, 杨学民, 林伟刚. 城市生活垃圾焚烧体系化学热力学平衡分析 [J]. 燃料化学学报, 2003, 31(6): 584–588.
- [12] Wei X L, Schnell U, Hein K R G. Behaviour of Gaseous Chlorine and Alkali Metals during Biomass Thermal Utilisation [J]. Fuel, 2005, 84: 841–848.
- [13] 陈安合, 杨学民, 林伟刚. 生物质热解和气化过程 Cl 及碱金属逸出的化学热力学平衡分析 [J]. 燃料化学学报, 2007, 35(5): 540–548.
- [14] 李季. 城市生活垃圾热解燃烧特性和氯转化机理 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2003. 59–60.
- [15] Glazer M P, Khan N A, Jon W D, et al. Alkali Metals in Circulating Fluidized Bed Combustion of Biomass and Coal: Measurements and Chemical Equilibrium Analysis [J]. Energy Fuels, 2005, 19: 1889–1897.
- [16] Frandsen F. Trace Elements from Coal Combustion [D]. Denmark: Technical University of Denmark, 1995. 9–14.

## Thermodynamic Equilibrium Analysis on Release Characteristics of Chlorine and Alkali Metals during Combustion of Biomass Residues

CHEN An-he<sup>1,2</sup>, YANG Xue-min<sup>1</sup>, LIN Wei-gang<sup>1</sup>

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The transformation characteristics of chlorine and alkali metals, such as potassium and sodium, during combustion have been investigated by using thermodynamic equilibrium analysis (TEA) technique for five kinds of biomass residue samples, *i.e.* straw, bark, wood chips, waste wood and olive residue in the temperature range of 400–1600 K with excess air coefficient of 1.0, 1.2 and 1.4. The TEA results show that changing excess air coefficient can not obviously affect the released amount of chlorine and potassium or sodium. The major gaseous and solid existing species of chlorine, potassium and sodium are found to be  $\text{KCl}(\text{s})$ ,  $\text{HCl}(\text{g})$ ,  $\text{KCl}(\text{g})$ ,  $(\text{KCl})_2(\text{g})$  and  $\text{NaCl}(\text{g})$  for five kinds of biomass residues samples studied during the combustion. A great amount of chlorine contained species can be released as gaseous species at the temperatures above 800–1000 K while alkali metals, potassium and sodium can be transformed into the following gaseous species  $\text{KOH}(\text{g})$ ,  $\text{KCl}(\text{g})$ ,  $(\text{KCl})_2(\text{g})$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{g})$ ,  $\text{Na}(\text{g})$ ,  $\text{NaOH}(\text{g})$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{g})$  and  $\text{NaCl}(\text{g})$  at temperature above 850 K. Hence, the least release of chlorine, potassium and sodium as gaseous species can be realized at the temperatures less than 850 K in the viewpoint of TEA. As practical biomass combustion reactors are performed far from real thermodynamic equilibrium, the combustion operation temperature of practical reactor can be controlled a bit greater than the critical condition mentioned above.

**Key words:** thermodynamic equilibrium analysis; biomass; chlorine; alkali metals; combustion