

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2014.07.007

富氧条件下碱金属对煤与生物质混烧特性的影响

蒲 舸, 彭瑞祥

(重庆大学 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘 要:将贫煤与生物质及去碱金属生物质混合进行热重燃烧实验,研究了生物质中碱金属和富氧气氛对煤燃烧特性的影响。实验结果表明,富氧条件能够有效降低固定碳燃烧部分的着火温度和燃尽温度,30%氧浓度的 O_2/CO_2 气氛下煤的综合燃烧特性指数 S 与空气气氛相比从 $1.93\%/^{\circ}C^3 \cdot \text{min}^2$ 提高到 $3.05\%/^{\circ}C^3 \cdot \text{min}^2$,掺混生物质后燃烧性能进一步得到改善,综合燃烧特性指数提高到了 $5.57\%/^{\circ}C^3 \cdot \text{min}^2$;当贫煤中掺混去碱金属生物质后,综合燃烧特性指数介于原煤和掺混生物质煤之间;对煤掺混 Na、K、Ca 3 种生物质中常见碱金属的燃烧实验显示,Na、K、Ca 均能一定程度地改善煤的燃烧性能。

关键词:富氧燃烧;贫煤;生物质;碱金属;热重分析

中图分类号:TK16

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2014)07-053-06

Effect of alkali metal on co-combustion characteristics of coal and biomass under oxygen-enriched atmosphere

PU Ge, PENG Ruixiang

(Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems,
Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Combustion characteristics of blends of meagre coal and cornstalk are investigated using thermo-gravimetric analysis under oxy-fuel atmosphere. The results show that the ignition and burnout temperatures of fixed carbon are reduced in oxy-fuel atmosphere. Compared with air atmosphere, the combustion characteristic index of coal (S) increases from $1.93\%/^{\circ}C^3 \cdot \text{min}^2$ to $3.05\%/^{\circ}C^3 \cdot \text{min}^2$ at 30% oxygen concentration. And combustion characteristics are apparently improved and the combustion characteristic index increases to $5.57\%/^{\circ}C^3 \cdot \text{min}^2$ when coal is mixed with biomass. However, the combustion characteristic index of coal mixed with acid-washing biomass blends is between pure coal and coal with biomass blends in different atmosphere. The combustion experiments of coal mixed with three alkali metals (Na, K, Ca) show that Na, K and Ca can improve the combustion characteristics of coal.

Key words: oxy-fuel combustion; meagre coal; biomass; alkali metal; thermo-gravimetric

收稿日期:2014-01-21

基金项目:重庆市科技攻关计划项目 CSTC(2009AA7051)

作者简介:蒲舸(1969-),男,重庆大学教授,博士生导师,主要从事清洁高效燃烧的研究,

(Tel)023-65102107; (E-mail)pujiayi@163.com。

随着温室效应导致全球平均温度显著上升,减少碳排放成为目前环境问题中的热点,富氧燃烧技术正是在这一背景下提出的有效减少碳排放的清洁燃烧技术。采用这一技术可将燃煤电站锅炉排烟中 CO_2 的体积分数提高到 90% 左右,烟气可直接压缩得到液态 CO_2 ,大幅减少碳排放^[1]。而生物质能这一可再生能源也是当前各国研究的热点,我国的生物质能资源相当丰富,资源总量每年可达 6.5 亿吨标煤以上^[2],生物质能作为未来有效利用的可再生能源,不仅可以调整能源结构,降低对化石燃料的需求,还能减少各污染物的排放。

目前各国对煤及生物质的富氧燃烧已经进行了不少研究工作,Rathnam 等^[3]发现随着氧浓度的提高,富氧气氛下煤的燃尽率明显高于空气气氛;并且发现煤焦在 1 073 K 下的反应活性明显增强。Riaza 和 Arais 等^[4-5]利用沉降炉研究了煤混生物质的富氧燃烧,发现不论富氧气氛还是空气气氛,生物质的掺混均能有效降低着火温度、改善燃尽率。Timipere 等^[6]在研究生物质焦对煤焦的燃尽影响时,发现当生物质焦经过酸处理后失去了催化作用,说明生物质对煤燃烧的促进作用主要受所含碱金属的影响。也有一些学者针对碱金属对煤燃烧的催化作用做了一些研究工作,魏砾宏等^[7]对比了 K_2CO_3 和 NaCl 2 种催化剂在空气气氛下对煤粉燃烧特性的影响,发现 K_2CO_3 对挥发分析出和固定碳燃烧均起催化作用, NaCl 主要促进固定碳燃烧阶段。魏砾宏等^[8]还研究了 Na 和 K 的添加对超细煤粉燃烧特性的影响,发现 K 对挥发分的着火有更好的催化性能。Ehsan Abbasi-Atibeh 等^[9]对褐煤直接掺混碱金属后,发现对于挥发分的燃烧, Fe 的催化作用最大;而在 O_2/CO_2 气氛下 K 对煤焦燃烧的催化作用最大。

目前大多数研究结果表明生物质对煤燃烧性能的改善作用主要受所含碱金属影响,实验方法大多集中在煤掺混生物质或煤掺混碱金属催化剂的燃烧实验,而对生物质失去碱金属后是否失去促进作用的研究较少,为了更好地利用生物质燃料,有必要深入探讨生物质对煤燃烧的促进作用是否仅仅受所含碱金属影响。针对这一目的,文中将生物质进行酸处理去掉所含碱金属后与贫煤混合进行富氧条件下的热重燃烧实验,与原煤及未处理的生物质混煤样品对比,并对生物质中常见的 3 种碱金属 Na 、 K 、 Ca 掺混贫煤在空气气氛下的燃烧进行热重燃烧实验,探讨生物质中碱金属对煤燃烧的具体影响。

1 实验

1.1 样品制备

样品选择重庆地区玉米秸秆和劣质贫煤,将原料干燥、破碎、研磨、筛分至一定细度,恒温干燥 2 h 后密封保存装入样品袋内以备实验所用。样品粒径为 75~106 μm 。参照煤的工业分析方法(GB212-91),2 种样品的工业分析结果如表 1 所示。

表 1 生物质和煤的工业分析(空气干燥基)

样品名称	A_{ad}	M_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}
玉米秸秆	8.45	6.60	71.06	13.89
贫煤	33.47	1.48	15.62	49.43

将玉米秸秆在 0.5 mol/L 的盐酸里浸泡 24 h,去掉碱金属后,用蒸馏水反复洗涤至中性,然后干燥备用^[10]得到去碱金属生物质,再将经酸处理的玉米秸秆粉末和未处理的玉米秸秆粉末分别与煤粉按生物质质量分数为 30% 进行混合,为了研究不同碱金属的具体作用,还选取了 NaCl 、 KCl 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 这 3 种碱金属化合物作为催化剂按碱金属离子质量分数占 5% 混合,先将上述催化剂配成溶液,后将煤粉加入溶液浸泡搅拌 24 h 后取出干燥,得到样品 Na -煤、 K -煤和 Ca -煤。

1.2 实验方法

实验所用仪器为德国 NETZSCH 公司生产的 STA 409PC 热分析仪,称量精度为 0.1 μg ,升温速率范围为 0~50 K/min,最高温度为 1 550 $^{\circ}\text{C}$ 。

实验过程:根据其他文献的研究结果,富氧燃烧的氧浓度控制在 30% 为宜,因此文中选择氧浓度分别为 21%、30% 的 O_2/CO_2 和 O_2/N_2 的混合气作为实验气氛,总进气流量为 80 mL/min,每次实验称量 10 mg 样品放入坩埚内,以 20 K/min 的升温速率由常温升至 900 $^{\circ}\text{C}$,得到各样品的 TG 与 DTG 曲线。

2 结果与分析

2.1 不同气氛下各样品的热重曲线分析

将煤和分别掺混生物质及去碱金属生物质的样品在不同气氛下(氧浓度分别是 21%、30% 的 O_2/CO_2 和 O_2/N_2 气氛)进行热重燃烧实验,得到各样品的 TG 和 DTG 曲线,如图 1 所示。

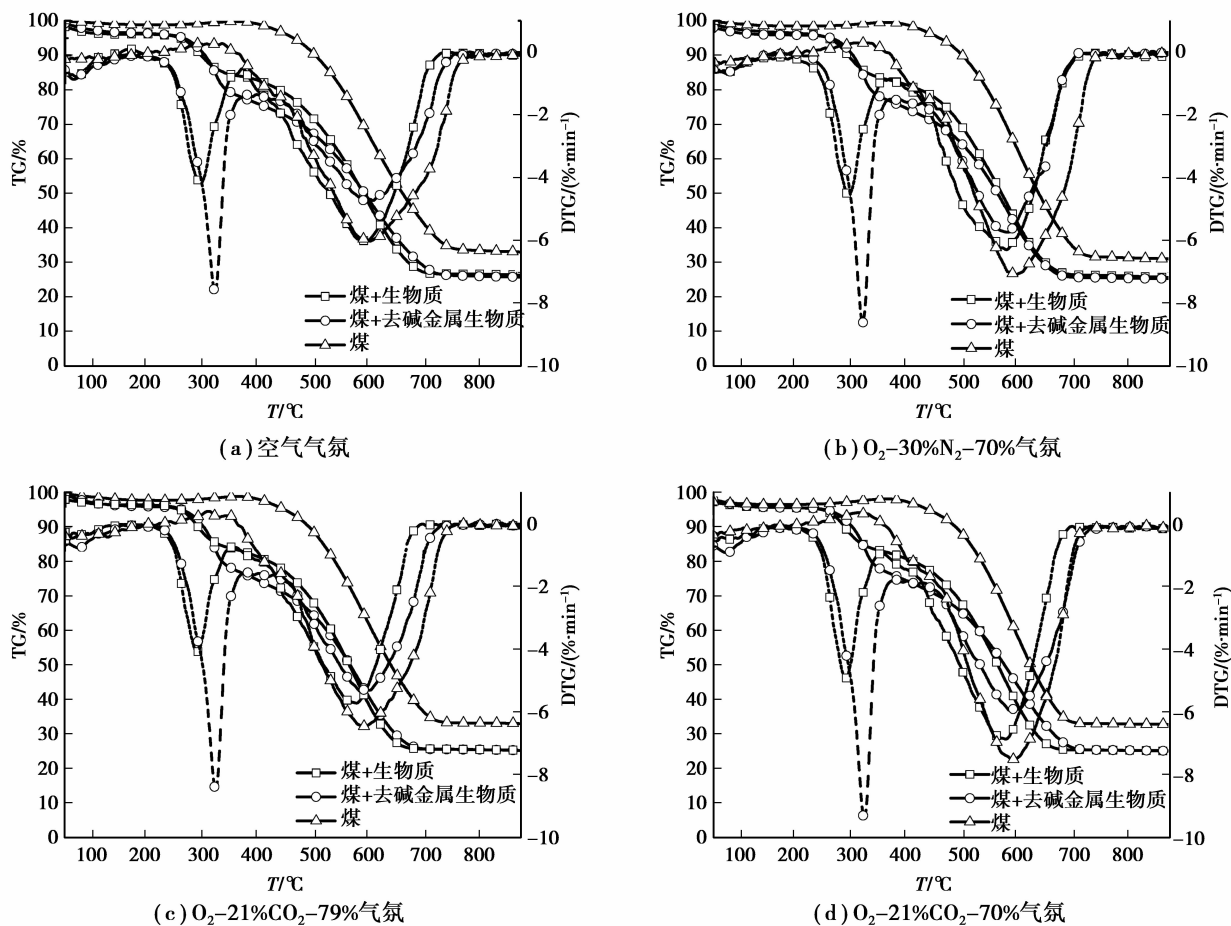


图 1 不同气氛下煤、煤与生物质、煤与去碱金属生物质的 TG-DTG 曲线

图 1(a)为空气气氛下 3 种样品的 TG-DTG 曲线,由图可知煤单独燃烧时只有 1 个 DTG 峰,而掺混生物质后有 2 个 DTG 峰,这是因为生物质挥发分含量较大,析出温度也较低,而煤的燃烧温度较高,因此生物质挥发分析出燃烧后,煤的固定碳部分才开始燃烧,产生 2 个 DTG 峰。并且可看出,当掺混生物质后固定碳燃烧阶段的 DTG 峰变窄,向低温区移动,燃尽阶段提前;而观察煤掺混去碱金属生物质的 DTG 曲线,发现生物质挥发分析出阶段 DTG 峰值明显高于掺混普通生物质的样品,这是由于碱金属对焦油 2 次分解气化有催化作用,且发生在较高温度段,当生物质失去了大部分碱金属离子后,生成的焦油只有少部分发生裂解气化,大部分达到着火点后迅速燃烧^[11],产生 1 个较大的 DTG 峰值。在固定碳燃烧阶段,经过酸处理的生物质由于失去大量碱金属,与掺混普通生物质的煤相比,DTG 峰略向高温方向移动,峰值减小,燃尽阶段有所延迟;但是相比煤单独燃烧时,固定碳燃烧初始阶段和燃尽阶段仍然有所提前。图 1(b)为氧浓度达到 30% 时 O_2/N_2 气氛下 3 种样品的 TG-DTG 曲线,曲线特征与图 1(a)类似,但各样品的 DTG 峰值增大,DTG 峰变窄;并且在燃尽阶段煤混生物质和煤混去碱金属生物质的 DTG 曲线差距变小,说明在 O_2/N_2 气氛下燃尽阶段对氧浓度更敏感。当气氛转换为 O_2/CO_2 时,如图 1(c)、图 1(d)所示,各样品曲线特征与 O_2/N_2 气氛下类似,但是 DTG 峰变窄,峰值增大,说明在 O_2/CO_2 气氛下燃烧时间缩短,速度加快;在燃尽阶段,30% 氧浓度下的煤与煤掺混去碱金属样品的 DTG 曲线差距变小,表现出和 O_2/N_2 气氛下不一样的规律,原因可能是生物质去

碱金属后仍然对固定碳的燃烧有一定促进作用,但是在 CO_2 气氛下该作用被削弱。

综上所述,富氧条件下氧浓度提高时,不同样品均表现出 DTG 峰变窄,峰值增大,说明随着氧浓度提高,不同样品燃烧时间缩短,燃烧速率加快;当煤掺混生物质时,在各个气氛下的固定碳燃烧初始阶段和燃尽阶段均优于其他 2 种样品,因为生物质的存在能够有效提高煤焦孔隙率,增强 O_2 在煤焦内的扩散,改善燃烧性能。

2.2 不同气氛下各样品的燃烧特性参数

表 2 列出了以上样品在不同气氛下燃烧的特性参数,其中 T_i 为固定碳的着火温度,文中采用 TG-DTG 法^[12]来确定着火温度, T_{\max} 为固定碳燃烧阶段 DTG 峰值所在温度, T_b 为燃尽温度,取燃尽阶段 DTG 回到 $1\%/min$ 的温度^[13]。由于煤掺混生物质后在样品中比重降低,DTG_{max}值均除以煤所占比重。

表 2 煤掺混生物质和去碱金属生物质燃烧的特性参数

样品	气氛	$T_i/$ °C	$T_{\max}/$ °C	DTG _{max} / (%·min ⁻¹)	$T_b/$ °C	$10^7 S/$ (% ² ·°C ⁻³ min ⁻²)
煤	空气	401	602	6.02	748	1.93
	30% O_2/N_2	398	594	7.09	721	2.96
	21% O_2/CO_2	406	589	6.45	723	2.26
	30% O_2/CO_2	402	591	7.49	690	3.05
煤+去碱金属 生物质	空气	380	592	6.75	721	2.79
	30% O_2/N_2	370	584	8.21	690	4.20
	21% O_2/CO_2	381	585	7.63	698	3.58
	30% O_2/CO_2	378	584	8.46	691	4.20
煤+生物质	空气	390	594	7.91	697	3.98
	30% O_2/N_2	383	578	9.01	678	5.01
	21% O_2/CO_2	393	580	8.02	677	3.93
	30% O_2/CO_2	386	576	9.77	664	5.57

由表 2 可知,在 O_2/CO_2 气氛下,各样品的着火温度略高于 O_2/N_2 气氛下的着火温度,而燃尽温度和 DTG 峰值明显优于相同氧浓度下 O_2/N_2 气氛,这是因为着火阶段挥发分的析出燃烧受 O_2 的扩散影响较大,在随后的固定碳燃烧阶段,由于 CO_2 与 C 气化反应的存在,能够有效改善燃烧性能;当氧浓度由 21% 提高到 30% 时,各样品的 DTG 峰值和燃尽温度均明显改善;煤掺混生物质后,着火温度在各气氛下均有所降低,燃尽温度明显降低,DTG 峰值在 O_2/CO_2 气氛下随 O_2 浓度提高而增大的趋势比 O_2/N_2 气氛更明显,原因是 O_2 在 CO_2 中的扩散速率比在 N_2 中的扩散速率低,因此在 CO_2 气氛下时,燃烧速率受外扩散影响较大,对氧浓度更敏感;而煤掺混去碱金属生物质时,各特性参数基本介于煤单独燃烧与煤掺混生物质燃烧的特性参数之间。说明生物质中所含碱金属能够影响对煤燃烧的促进作用,但是即使经过去碱金属处理,仍然能够改善部分燃烧性能。

为了具体反映各样品在不同气氛下的燃烧性能,文中还采用综合燃烧特性指数 S ^[14] 对各样品的燃烧特性进行分析,其定义式如下:

$$S = \frac{(dw/dt)_{\max}(dw/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 T_b}$$

因为固定碳燃烧阶段是煤燃烧的主要阶段,文中利用固定碳燃烧阶段的特性参数来计算综合燃烧特性指数 S ,式中 $(dw/dt)_{\max}$ 为固定碳燃烧阶段的最大失重率(下同); $(dw/dt)_{\text{mean}}$ 为着火温度到燃尽温度间的平

均失重率; T_i 为着火温度; T_b 为燃尽温度。计算结果见表 2。由表 2 可知,煤在 30% 氧浓度的 O_2/CO_2 气氛下燃烧时,综合燃烧特性指数相比空气气氛下提高了 58%,掺混生物质后提高了 188.6%,燃烧性能得到明显改善;为了直观地显示各样品在不同气氛下的综合燃烧特性指数的差距,将 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛下 3 种样品的综合燃烧特性指数随氧浓度变化的规律表现在图 2 中。

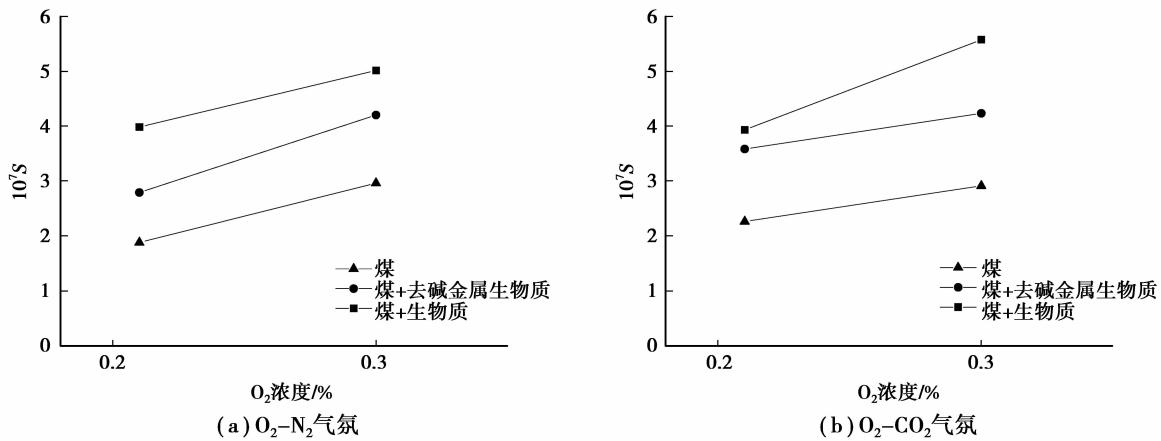


图 2 综合燃烧特性指数 S 随氧浓度变化曲线

由图 2 清楚地显示出,在 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 2 种气氛下,随着 O_2 浓度增大,3 种样品的综合燃烧特性指数均有不同程度的提高,说明上述 3 种样品提高氧浓度均能改善燃烧性能;在不同气氛下,煤掺混生物质的综合燃烧特性指数均最高,而煤掺混去碱金属的生物质的综合燃烧特性指数介于煤和煤掺混生物质之间,再次说明生物质掺混后能有效改善煤的燃烧,并且这一促进作用受所含碱金属影响,当生物质失去碱金属后促进作用并未完全消失。

2.3 煤掺混碱金属催化剂的热重燃烧实验

为了进一步证明生物质中碱金属对煤燃烧的促进作用和探讨不同碱金属对煤燃烧的影响,文中对煤掺混 3 种生物质中含量较高的碱金属催化剂($NaCl$ 、 KCl 、 $Ca(OH)_2$)制成的 Na-煤、K-煤和 Ca-煤在空气气氛下进行热重燃烧实验,得到 TG 和 DTG 曲线,如图 3 所示。

图 3 中各样品的 TG-DTG 曲线显示出不同碱金属对煤的燃烧性能均有所改善,但不同阶段的效果不同。在燃烧初始阶段,K-煤和 Na-煤的挥发分析出燃烧相比煤明显较快,而 Ca-煤与煤差距不大,这是由于 K 和 Na 相比其他碱金属对挥发分析出和煤气化有更好的催化作用,在燃烧前期更有优势;而 K-煤在固定碳燃烧阶段的 DTG 峰值低于其他 2 种煤,而 Na-煤不仅 DTG 峰提前,而且峰值也高于 K-煤,这是因为 Na 不仅对挥发分的析出有催化作用,还能有效提高生成煤焦的孔隙率,增强煤焦的反应活性^[15],Ca-煤虽然在燃烧初期的作用不明显,但是对 DTG 峰值的影响较大;在燃尽阶段各催化剂的性能表现为:Na-煤 > K-煤 > Ca-煤。

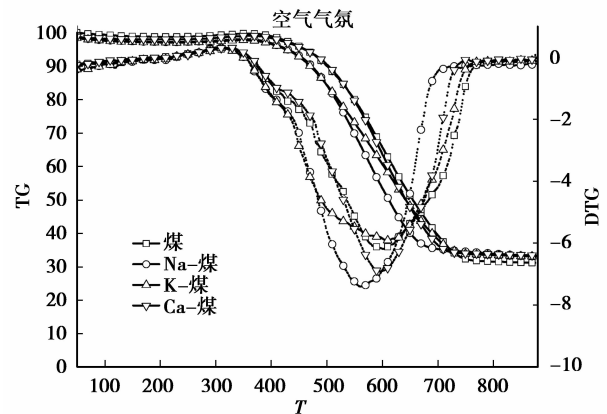


图 3 空气气氛下煤、Na-煤、K-煤和 Ca-煤的 TG-DTG 曲线

3 结 论

文中通过选取一种贫煤,分别掺混生物质和去碱金属生物质在富氧条件下进行热重燃烧实验,比较了生物质中是否有碱金属时煤焦燃烧的差异,然后用贫煤掺混一定比例的碱金属催化剂制成 Na-煤、K-煤和 Ca-煤,比较 3 种催化剂对煤粉燃烧的各阶段不同的促进作用,得到以下结论。

1) 掺混生物质后能够有效改善煤的燃烧,降低固定碳燃烧部分的着火温度和燃尽温度,提高综合燃烧特

性指数 S , 在富氧条件下性能进一步增强, 其中煤在 30% 氧浓度的 O_2/CO_2 气氛下燃烧时, 综合燃烧特性指数与空气气氛相比从 $1.93\%/^{\circ}C^3 \text{ min}^2$ 提高到 $3.05\%/^{\circ}C^3 \text{ min}^2$, 掺混生物质后燃烧性能进一步得到改善, 综合燃烧特性指数提高到了 $5.57\%/^{\circ}C^3 \text{ min}^2$ 。

2) 当生物质去掉碱金属后, 在各气氛下综合燃烧特性指数 S 介于原煤和掺混生物质煤之间, 说明生物质的催化作用不仅仅受所含碱金属的影响, 还存在其他机理影响煤的燃烧。

3) 对于生物质中常见的 Na、K、Ca 这 3 种碱金属均能一定程度地改善煤的燃烧性能, 在燃烧初始阶段对挥发分析出的促进作用: $Na \approx K > Ca$; 对 DTG 峰值的促进作用: $Na > Ca > K$; 对燃尽性能的改善: $Na > K > Ca$ 。

参考文献:

- [1] 李庆钊, 赵长遂. 燃煤电站二氧化碳控制技术研究[J]. 锅炉技术, 2007, 38(6): 65-69.
LI Qingzhao, ZHAO Changsui. The carbon dioxide control technology research of coal-fired power plant[J]. Boiler Technology, 2007, 38(6): 65-69.
- [2] 朱恂, 李刚, 冯云鹏, 等. 重庆地区 7 种生物质的成分分析及热重实验[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2006, 29(8): 44-48.
ZHU Xun, LI Gang, FENG Yunpeng, et al. Thermogravimetric experiments and component analysis of biomass in Chongqing [J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2006, 29(8): 44-48.
- [3] Rathnam R K, Elliott L K, Wall T F, et al. Differences in reactivity of pulverised coal in air (O_2/N_2) and oxy-fuel (O_2/CO_2) conditions[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(6): 797-802.
- [4] Riaza J, Gil M V, Álvarez L, et al. Oxy-fuel combustion of coal and biomass blends[J]. Energy, 2012, 41(1): 429-435.
- [5] Arias B, Pevida C, Rubiera F, et al. Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion[J]. Fuel, 2008, 87(12): 2753-2759.
- [6] Farrow T S, Sun C, Snape C E. Impact of biomass char on coal char burn-out under air and oxy-fuel conditions [J]. Fuel, 2013, 114: 128-134.
- [7] 魏砾宏, 齐弟, 李润东. 碱金属对煤燃烧特性的影响及动力学分析[J]. 煤炭学报, 2010, 35(10): 1706-1711.
WEI Shuohong, QI Di, LI Rundong. Effects of alkali metal on combustion of pulverized coal and kinetic analysis[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(10): 1706-1711.
- [8] 魏砾宏, 李润东, 姜秀民, 等. Na、K 添加量对超细煤粉燃烧特性的影响[J]. 煤炭学报, 2009, 34(5): 688-691.
WEI Shuohong, LI Rundong, JIANG Xiumin, et al. The thermal analysis on combustion characteristics of Na, K-loaded with micro-pulverized coal[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(5): 688-691.
- [9] Atibeh E A, Yozgatligil A. A study on the effects of catalysts on pyrolysis and combustion characteristics of Turkish lignite in oxy-fuel conditions[J]. Fuel, 2014, 115: 841-849.
- [10] Wei X F, Huang J J, Fang Y T, et al. Transformation of sodium during gasification of a lignite with addition of NaCl and NaAc[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(1): 6-10.
- [11] 谭洪, 王树荣. 酸预处理对生物质热裂解规律影响的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(6): 668-672.
TAN Hong, WANG Shurong. Experimental study of the effect of acid-wash pretreatment on biomass pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(6): 668-672.
- [12] 唐强, 王丽朋, 闫云飞. 富氧气氛下煤粉燃烧及动力学特性的实验研究[J]. 煤炭转化, 2009, 32(3): 55-59.
TANG Qiang, WANG Lipeng, YAN Yunfei. Study on combustion and kinetic characteristics of pulverized coal in oxygen-enriched environments[J]. Coal Conversion, 2009, 32(3): 55-59.
- [13] Yuzbasi N S, Selcuk N. Air and oxy-fuel combustion characteristics of biomass/lignite blends in TGA-FTIR[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(5): 1101-1108.
- [14] 孙学信. 燃煤锅炉燃烧试验技术与方法[M]. 北京: 中国电力出版社, 2002.
- [15] 斯俊平, 刘小伟, 熊超, 等. O_2/CO_2 燃烧方式下 Na 元素对煤焦物化结构的影响[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(9): 1612-1614.
SI Junping, LIU Xiaowei, XIONG Chao, et al. effect of sodium on char structure and reactivity during oxy-fuel combustion[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2012, 33(9): 1612-1614.