

文章编号:0254-0096(2018)03-0829-08

富氧气氛下煤与生物质掺烧时污染物排放特性

董静兰, 马 凯

(华北电力大学能源动力与机械工程学院, 教育部电站设备状态监测与控制重点实验室, 保定 071003)

摘 要: 利用管式炉实验系统对富氧气氛燃烧下煤掺烧生物质时污染物的排放特性进行测量分析,结果表明:随着燃烧温度和氧气浓度的提高, SO_2 和 NO 的排放曲线峰值及转化率增加;随着掺烧生物质比例的增加, SO_2 和 NO 的排放曲线峰值及转化率减小;掺烧的煤种和生物质种类对 SO_2 和 NO 排放影响较大,烟煤掺烧玉米秆比贫煤掺烧时的 SO_2 排放曲线峰值大, NO 的排放曲线峰值小;烟煤掺烧玉米秆比掺烧锯末时的 SO_2 排放曲线峰值大, NO 的排放曲线峰值小。

关键词: 管式炉; 富氧气氛; 生物质; 掺烧; 污染物

中图分类号: TK513.5

文献标识码: A

0 引 言

据2015年BP世界能源统计^[1],中国2014年一次性能源消耗量达2972.1百万吨油当量,占世界一次性能源消耗总量的23.0%,其中煤炭消耗量为1962.4百万吨油当量,占世界煤炭消耗总量的50.6%。一次性能源的大量消耗使得我国 CO_2 和 SO_2 的排放量达到全球之首。我国 CO_2 排放总量的70%、 SO_2 排放量的90%和 NO_x 排放量的67%来自燃煤排放^[2],目前我国电力用煤消耗量占到动力用煤总消耗量的60%以上,电力生产行业面临的减排 CO_2 和其他污染物的形势日趋严峻。

生物质作为一种可再生能源,具有分布广泛、低污染、利用形势多样等特点。在目前的应用技术中得到普遍关注、发展前景较好的主要是用于燃煤锅炉的掺烧发电。生物质与煤掺烧能有效降低 SO_2 、 CO_2 和 NO_x 排放量^[3]。近年来学术界提出的燃煤锅炉在富氧燃烧氛围下掺烧生物质的方案,不仅可实现大规模 CO_2 和其他污染物的减排,还可提高富氧燃煤电厂的经济效益,实现生物质的大规模利用,已成为一种有效减排温室气体的重要手段^[4]。

对煤在富氧燃烧氛围下污染物排放特性的研究已有很多成果可以借鉴,如陈阳^[5]对煤在富氧

燃烧气氛下的 NO_x 排放特性进行的实验研究表明,富氧燃烧气氛下 NO_x 的生成量低于对应的 O_2/N_2 气氛下 NO_x 的生成量;文献[6]对煤在富氧燃烧氛围下S及 SO_2 的析出规律和排放特性进行热重分析研究,结果表明,相对于常规空气燃烧氛围,在富氧燃烧氛围下煤中S的析出提前, SO_2 排放速率增加。

对煤与生物质掺烧时污染物排放特性的研究也取得了许多成果。Munir等^[7]进行煤粉与生物质混燃的实验研究,结果显示,掺烧一定的生物质可在一定程度上降低 NO 的释放量;Álvarez等^[8]对煤与生物质在不同氧气比例的富氧燃烧工况下的燃烧特性进行了实验和数值模拟研究,结果显示,在所有工况下,煤掺烧生物质均具有良好的协同作用,并能显著降低污染物的排放。张海清^[9]在静态燃烧系统上进行了生物质与煤混燃时 SO_2 和 NO 的排放实验,结果表明,加入生物质后, SO_2 和 NO 的转化率降低;尚琳琳^[10]采用热重-色谱-质谱连用对生物质混煤共热解过程的 H_2S 析出规律的研究表明,生物质的加入对 H_2S 析出随温度阶段不同而呈现加强或抑制作用。

目前对富氧燃烧气氛下煤与生物质共燃时污染物排放特性研究普遍采用热重分析系统的程序升温法,而对于恒定温度下的污染物排放特性研究

收稿日期: 2016-01-19

基金项目: 中央高校基本科研基金(2015QN31)

通信作者: 董静兰(1984—),女,博士、讲师,主要从事高效低污染煤燃烧理论、新能源开发与利用方面的研究。jinglan_dong@163.com

较少^[11-15],且针对的都是单方面的研究,很少全面对混合物种类、温度、氧浓度以及混合比例等的影响作用开展实验研究。本文采用管式炉和在线烟气分析系统对不同工况下的污染物排放情况进行测量分析,得到 NO 和 SO₂ 的排放规律,希望为进一步研究富氧氛围下煤粉与生物质混燃时污染物的排放机理提供依据,同时为富氧燃煤锅炉掺烧生物质的工程实践研究提供参考。

1 实验系统及方法

用于对富氧气氛下煤与生物质掺烧时搭建的管式炉实验系统如图 1 所示。

烟气分析仪采用德国 MRU 公司生产的 Del 2000CD-IV,同时通过数据线与电脑上的 MRU Online View 软件进行连接,将测量数据传送到电脑上记录。实验开始后首先将管式炉温度升至设定温度,待温度恒定后,向管式炉内通入气体 10 min,以保证所需的燃烧氛围,气体流量为 2.5 L/min,校正实验表明此流量已消除燃料反应

过程中气体扩散的影响。启动烟气分析仪后快速将称量好并平铺于瓷舟内的样品推入管式炉的中心位置,利用 MRU Online View 软件实时记录烟气中 SO₂ 和 NO 数据。

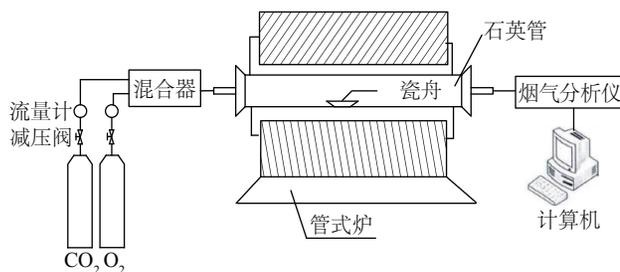


图1 管式炉实验系统图

Fig. 1 Tube furnace experiment system diagram

2 实验工况及结果分析

实验采用的煤种和生物质的粒径为 200 目,实验样品质量为 0.100 ± 0.001 g,各燃料的元素分析和工业分析如表 1 所示。

表1 煤与生物质的元素分析与工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of coal and biomass

种类	元素分析/%,ar					工业分析/%,ar			
	[C]	[H]	[O]	[N]	[S]	A	V	FC	M
烟煤	59.68	3.42	7.48	0.77	1.13	24.25	22.71	49.77	3.27
贫煤	65.93	3.05	0.53	1.11	0.28	20.40	10.90	60.00	8.70
玉米秆	41.60	5.41	37.16	0.85	0.11	7.51	64.65	20.48	7.36
锯末	46.50	6.51	37.82	0.14	0.52	0.51	72.00	19.49	8.00

2.1 燃烧温度的影响

富氧氛围中 O₂ 的浓度为 30%,样品为烟煤和玉米秆的混合物,生物质的掺混比例为 20%,在 700、800、900、1000 °C 的恒温下 SO₂ 和 NO 的排放随时间的变化情况以及 SO₂ 和 NO 的转化率分别如图 2~图 4 所示。

从图 2 中可看出,在燃烧温度为 700 °C 时,SO₂ 排放规律是具有一个峰值的曲线,温度升高到 800 °C 后,SO₂ 排放曲线的峰值迅速增大且排放曲线出现了 2 个峰,由此可见温度是影响 SO₂ 释放的重要因素,有机硫中的侧硫链(—SH—)以及环硫链(—S—)的结合强度较弱,故硫醇、硫醚等有机硫首先分解,释放出最早的挥发硫。噻吩类硫的稳定性

较强,待到较高温度时才开始分解析出^[14]。随着温度的升高,燃料中的可燃硫成分与氧气迅速发生燃烧反应,SO₂ 释放提前,释放速率加快,伴随着燃烧

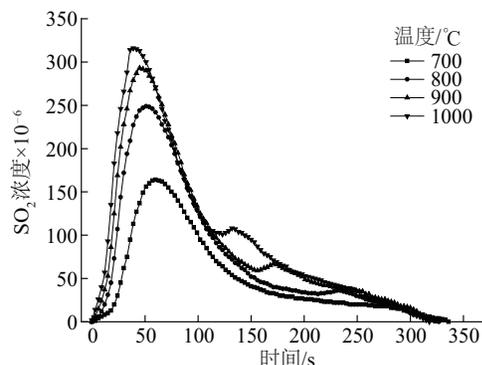


图2 不同燃烧温度下SO₂释放曲线

Fig. 2 SO₂ emission under different combustion temperature

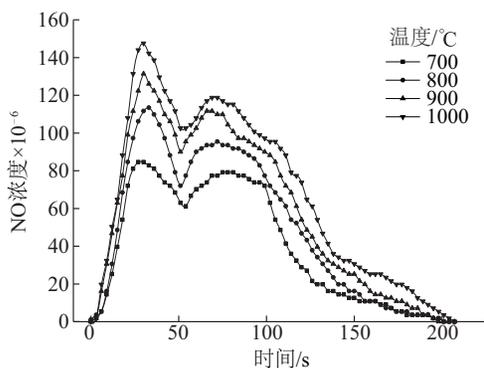
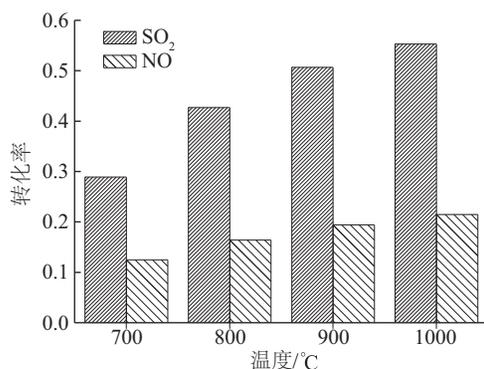


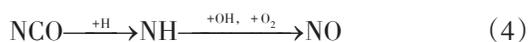
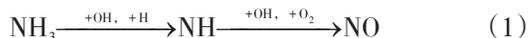
图3 不同燃烧温度下NO释放曲线

Fig. 3 NO emission under different combustion temperatures

图4 不同燃烧温度下SO₂、NO的转化率Fig. 4 SO₂, NO conversion under different combustion temperatures

放热,燃料中的无机硫成分及难分解的有机硫可能会分解释放出SO₂,同时COS、CS₂等其他相态硫进一步氧化成SO₂,使其排放的峰值增大并出现SO₂排放曲线的第二平缓峰值区。

从图3中可看出,NO的排放规律是具有2个峰值的曲线,本文中的NO均是燃料型NO,其排放机理首先是燃料N挥发产生中间产物(NH₃、CH、HCN),之后被自由基O、OH、H等通过均相反应氧化为NO,同时存在NO被还原为N₂的还原反应^[16]。



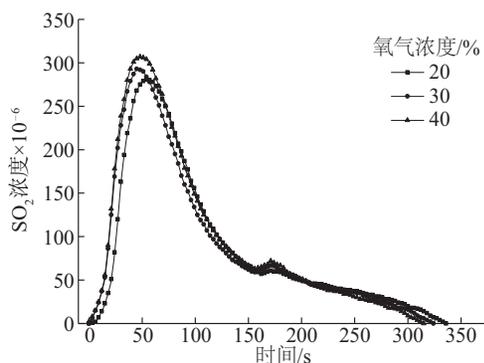
随着温度的升高及燃烧放热,燃烧速率增加,O、OH、H等自由基的浓度增加,NO的氧化反应和

还原反应都加快,但氧化作用占主导地位NO生成加快,排放曲线的峰值增大。

从图4中可看出,SO₂和NO的转化率均随着温度的升高而增大,随温度的升高,相同的温差范围内,其转化率增加的幅度减小。

2.2 氧气浓度的影响

样品为烟煤和玉米秆的混合物,生物质的掺混比例为20%,富氧气氛中O₂的浓度为分别为20%、30%和40%,在900 °C的恒温下SO₂和NO的排放随时间的变化情况以及SO₂和NO的转化率分别如图5~图7所示。

图5 不同氧气浓度下SO₂的释放曲线Fig. 5 SO₂ emission under different combustion oxygen concentrations

从图6可看出,随着氧气浓度的增加,气氛的氧化性增强,N的中间产物氧化为NO的程度增加,同时NO的还原反应相对受到抑制,同时燃料的燃尽特性改善,反应时间缩短,NO释放曲线的2个峰值都增大。

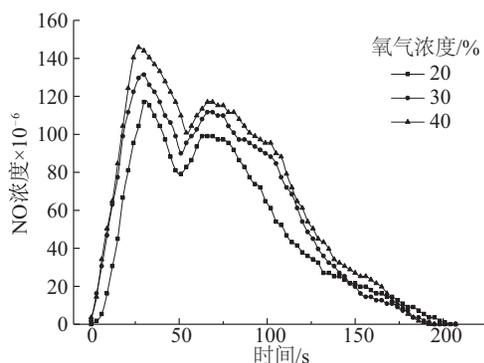


图6 不同氧气浓度下NO的释放曲线

Fig. 6 NO emission under different combustion oxygen concentrations

从图 7 可看出,SO₂和 NO 的转化率随着氧浓度的升高而增大,随着氧浓度的升高,燃烧过程得以改善,燃烧速率增加,燃烧时间缩短,焦炭中难以析出的硫分析出时间提前,氮的氧化反应加快,还原反应时间缩短,SO₂和 NO 的转化率均增加。

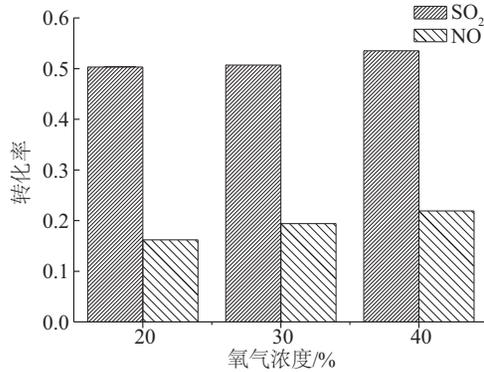


图 7 不同氧气浓度下 SO₂、NO 转化率

Fig. 7 SO₂, NO conversion under different combustion oxygen concentrations

2.3 掺烧比例的影响

样品为烟煤和玉米秆的混合物,生物质的掺混比例分别为 0%、10%、20%,富氧氛围中 O₂ 的浓度为 30%,在 800 °C 的恒温下 SO₂ 和 NO 的排放随时间的变化情况以及 SO₂ 和 NO 的转化率分别如图 8~图 10 所示。

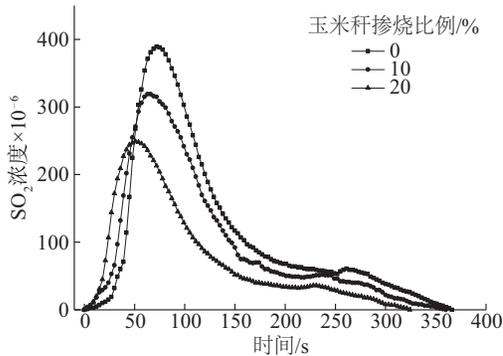


图 8 不同掺烧比例下 SO₂ 的释放曲线

Fig. 8 SO₂ emission under different blending ratios

从图 8 中可看出,随着掺烧比例的增加,SO₂ 排放曲线峰值减小,且 SO₂ 释放完毕时间提前,由于玉米秆本身的含硫量较低,玉米秆的挥发分较高,掺混玉米秆比例提高后,燃料中的挥发分增加,燃烧初期与氧气迅速发生反应,燃烧速率加快,消耗大量氧气,使得气氛中氧气浓度有所降低,在一定程

度上抑制了 SO₂ 的生成;同时生物质中的碱金属含量比煤高,燃烧后的灰分有一定的固硫作用,也在一定程度上降低了 SO₂ 的释放量。

从图 9 中可看出,随着掺烧比例的增加,燃料中的挥发分增加,燃烧初期与氧气迅速发生燃烧反应,NO 排放曲线的第一个峰值增大,消耗大量氧气后,使得气氛中氧气浓度降低,一定程度上抑制了 NO 的生成,使得 NO 排放时间减少,第二个峰值区变窄。

从图 10 中可看出,SO₂ 和 NO 的转化率随着掺烧比例的增加而减小,原因如上。

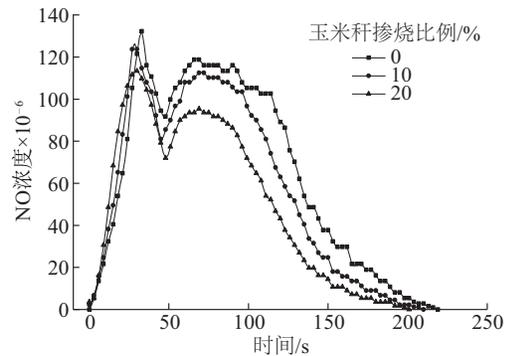


图 9 不同掺烧比例下 NO 的释放曲线

Fig. 9 NO emission under different blending ratios

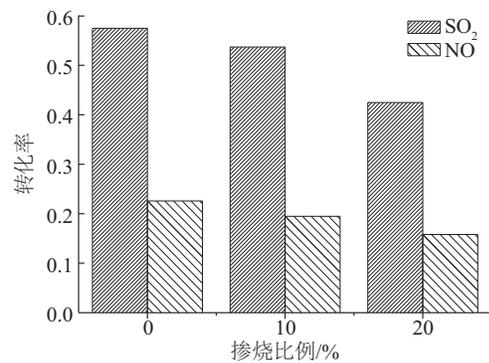


图 10 不同掺烧比例下 SO₂、NO 转化率

Fig. 10 SO₂, NO conversion under different blending ratios

2.4 不同掺烧物种的影响

样品分别为纯烟煤、烟煤和玉米秆、烟煤和锯末、纯贫煤、贫煤和玉米秆的混合物,生物质的掺混比例为 20%,富氧氛围中 O₂ 的浓度为 30%,在 800 °C 的恒温下 SO₂ 和 NO 的排放随时间的变化情况以及 SO₂ 和 NO 的转化率分别如图 11~图 13 所示。

从图 11 中可看出,烟煤和贫煤的 SO_2 排放曲线差别较大,掺烧生物质后均比不掺烧前 SO_2 排放曲线峰值降低。烟煤掺烧玉米秆的 SO_2 排放曲线峰值比掺烧锯末时的峰值大,贫煤掺烧玉米秆时 SO_2 排放曲线峰值远小于烟煤掺烧玉米秆的情况,原因可能是因为燃料自身含硫量的差异,烟煤的硫分含量比贫煤的高,锯末的硫分含量比玉米秆的高,或者是因为硫分在不同燃料中的存在状态不同,亦或是由于锯末和玉米秆中的碱金属物质含量不同,燃烧后产生的灰的固硫作用不同导致。

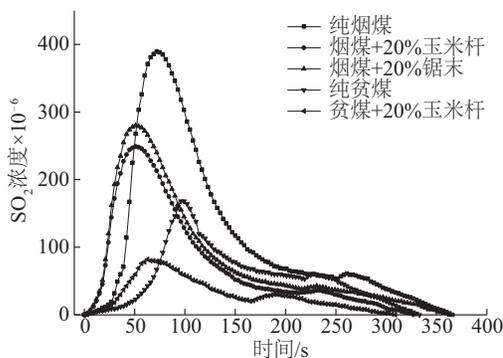


图 11 不同掺烧物种下 SO_2 的释放曲线

Fig. 11 SO_2 emission under different species of blending

从图 12 中可以看出,烟煤和贫煤的 NO 排放曲线峰值差别较大,掺烧生物质后比不掺烧前排放曲线峰值均降低。贫煤掺烧玉米秆时 NO 排放曲线峰值大比烟煤掺烧时大。这主要与煤种有关,贫煤燃料氮中的挥发分氮较少,且挥发分氮的中间产物又以 NH_3 为主,进一步氧化成 NO ,而烟煤燃料氮中的挥发分氮含量较多,且挥发分氮转化的中间产物中 HCN 的比例高于 NH_3 ,有利于焦炭表面 NO 的还原

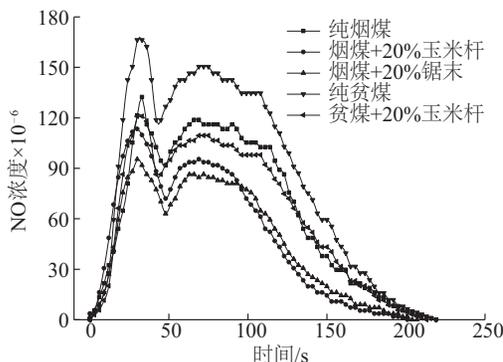


图 12 不同掺烧物种下 NO 的释放曲线

Fig. 12 NO emission under different species of blending

反应的进行;烟煤掺烧锯末时的 NO 排放曲线峰值比掺烧玉米秆的峰值大,也与玉米秆和锯末中氮化合物的状态不同有关。

从图 13 中可以看出,与不掺烧相比,煤掺烧生物质后 SO_2 的转化率均降低。贫煤掺烧玉米秆 SO_2 的转化率比烟煤掺烧时下降的多,可能是因为煤中的硫分含量和存在状态不同,或是因为燃料中的碱金属矿物质含量不同所致;煤掺烧生物质后 NO 的转化率均降低。主要是因为生物质挥发分含量高,挥发分析出后迅速燃烧,使燃料小颗粒表面形成局部的还原性气氛,有利于抑制 NO 的生成。

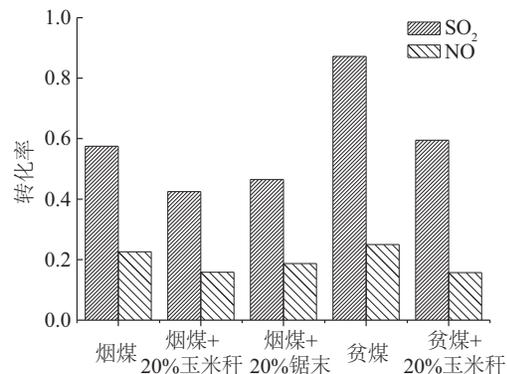


图 13 不同掺烧物种下 SO_2 、 NO 转化率

Fig. 13 SO_2 、 NO conversion under different species of blending

2.5 硫元素的平衡计算

为验证数据的可靠性,取燃烧后的灰样按照 DL T567.7—2007《火力发电厂燃料试验方法》加盐酸溶解,过滤后用硫酸钡质量法分析灰样中的硫酸盐,进而对 S 元素进行平衡计算分析。测得不同燃烧工况下灰中 S 元素的含量,结合气体中 S 元素释放的实验数据,计算得到 S 元素的平衡分析,如表 2 所示。

从表 2 可看出,煤掺混生物质后,生物质灰中含有的 K、Ca 等碱金属物质具有较好的固硫活性,单纯生物质灰的固硫率可高达 96%^[17],焦颗粒和灰颗粒吸附从燃料燃烧进入气相中的硫氧化物,灰的固硫作用体现得较明显,但最终得到的硫元素含量有缺失,原因可能是未计及少量以 SO_3 形式释放到气体中的硫,同时在测量灰中硫含量的过程中,会不可避免地产生一定的实验误差。

表2 不同工况下S元素的平衡分析

Table 2 Element balance analysis of S under different conditions

工况	灰中的 硫含量/%	灰中硫占样品总硫的 质量分数/%	气体中硫的 转化率/%	总和/%	
燃烧 温度/°C	700	2.91	66.27	28.90	95.17
	800	2.37	53.92	42.70	96.62
	900	2.03	46.36	50.70	97.06
	1000	1.86	42.51	55.30	97.81
氧气 浓度/%	20	2.09	47.61	50.30	97.91
	30	2.05	46.69	50.70	97.39
	40	1.94	44.18	53.50	97.68
玉米秆 掺烧比 例/%	0	1.85	40.21	57.50	97.71
	10	1.99	44.12	53.70	97.82
	20	2.41	55.03	42.50	97.53
掺烧 物种	烟煤	1.83	39.74	57.50	97.24
	烟煤+20%玉米秆	2.21	54.51	42.50	97.01
	烟煤+20%锯末	2.45	51.36	46.50	97.86
	贫煤	0.17	12.07	87.20	99.27
	贫煤+20%玉米秆	0.53	38.27	59.50	97.77

3 结 论

通过管式炉实验系统对富氧气氛下煤掺烧生物质的污染物排放特性进行实验研究,全面分析混合物种类、温度、氧浓度以及混合比例等的影响作用,同时为验证数据的可靠性,对灰中的硫元素含量进行测定和平衡计算,得到的主要结论如下:

- 1)随着燃烧温度的升高和氧气浓度的提高,SO₂和NO释放曲线峰值和转化率均增加;
- 2)随着掺烧比例的增加,SO₂和NO排放曲线峰值和转化率减小;
- 3)煤种和生物质的种类对SO₂和NO释放特性影响较大。

[参考文献]

- [1] Petroleum B. BP statistical review of world energy [R]. BP Distribution Service, 2015.
- [2] 吕连宏, 罗 宏, 王 晓. 大气污染态势与全国煤炭消费总量控制[J]. 中国煤炭, 2015, 41(4): 9—15.
- [2] Lyu Lianhong, Luo Hong, Wang Xiao. Research on air

pollution situation and coal consumption control in China [J]. China Coal, 2015, 41(4): 9—15.

- [3] 王学斌, 谭厚林, 陈二强, 等. 300 MW 燃煤机组混燃秸秆成型燃料的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(14): 1—6.
- [3] Wang Xuebin, Tan Houzhang, Chen Erqiang, et al. Experimental research on co-firing of molding-straw in 300 MW coal-firing utility furnace [J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(14): 1—6.
- [4] Szuhanski J, Black S, Pranzitelli A, et al. Evaluation of the performance of a power plant boiler firing coal, biomass and a blend under oxy-fuel conditions as a CO₂ capture technology [J]. Energy Procedia, 2013, 37: 1413—1422.
- [5] 陈 阳. O₂/CO₂气氛下NO_x生成机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [5] Chen Yang. Research of NO_x production mechanisms at oxy-fuel combustion [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2007.
- [6] Duan Lunbo, Zhao Changsun, Zhou Wu, et al. Sulfur evolution from coal combustion in O₂/CO₂ mixture [J].

- Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 86 (2): 269—273.
- [7] Munir S, Nimmo W, Gibbs B M. The effect of air staged, co-combustion of pulverised coal and biomass blends on NO_x emissions and combustion efficiency [J]. Fuel, 2011, 90: 126—135.
- [8] Álvarez L, Yin C, Riaza J, et al. Biomass co-firing under oxy-fuel conditions: A computational fluid dynamics modelling study and experimental validation [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 120: 22—33.
- [9] 张海清. 生物质混煤燃烧及污染物排放特性研究 [D]. 济南: 山东大学, 2007.
- [9] Zhang Haiqing. Study on the combustion and pollutant emission characteristics of biomass and blending with coal [D]. Ji'nan: Shandong University, 2007.
- [10] 尚琳琳, 程世庆, 张海青. 生物质与煤共热解特性研究 [J]. 太阳能学报, 2006, 27(8): 852—856.
- [10] Shang Linlin, Cheng Shiqing, Zhang Haiqing. Experimental study on pyrolysis behaviors of coal and biomass blending [J]. Acta Energetica Sinica, 2006, 27(8): 852—856.
- [11] 杨天华, 贺业光, 李润东, 等. 秸秆与煤混燃过程中碱金属钾对氮迁移转化的影响 [J]. 燃料化学学报, 2009, 37(3): 373—376.
- [11] Yang Tianhua, He Yeguang, Li Rundong, et al. Influence of alkali metal K on nitrogen conversion in co-combustion of coal and straw [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(3): 373—376.
- [12] Wang P, Hedges S W, Casleton K, et al. Thermal behavior of coal and biomass blends in inert and oxidizing gaseous environments [J]. Scientific Research, 2012, 1(3): 35—42.
- [13] 刘翔. 生物质混煤燃烧及灰熔融动力学特性的实验研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2012.
- [13] Liu Xiang. Study on co-combustion kinetics and ash fusion kinetics of biomass with bituminous coal [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2012.
- [14] 谢敬思, 程世庆, 张慧敏等. O₂/CO₂气氛下生物质与煤混燃时的NO排放特性研究 [J]. 热力发电, 2012, 41(8): 32—36.
- [14] Xie Jingsi, Cheng Shiqing, Zhang Huimin, et al. Experimental study on NO emission characteristic co-firing of biomass and coal in O₂/CO₂ atmosphere [J]. Thermal Power Generation, 2012, 41(8): 32—36.
- [15] 王金星, 王春波. 煤粉/生物质恒温混燃过程中SO₂排放特性 [J]. 锅炉技术, 2013, 44(5): 39—43.
- [15] Wang Jinxing, Wang Chunbo. Experimental study on SO₂ emission characteristics of co-combustion of pulverized coal and biomass blends at constant temperature [J]. Boiler Technology, 2013, 44(5): 39—43.
- [16] 段伦博, 赵长遂, 卢骏营, 等. O₂/CO₂气氛下煤燃烧SO₂/NO析出特性 [J]. 化工学报, 2009, 60(5): 1268—1274.
- [16] Duan Lunbo, Zhao Changsui, Lu Junying, et al. SO₂/NO emission characteristics during O₂/CO₂ coal combustion process [J]. CIESC Journal, 2009, 60(5): 1268—1274.
- [17] 聂虎, 余春江, 韦威, 等. 生物质燃烧硫迁徙规律试验 [J]. 太阳能学报, 2011, 32(11): 1671—1676.
- [17] Nie Hu, Yu Chunjiang, Wei Wei, et al. The study of sulfur transformations in biomass combustion [J]. Acta Energetica Sinica, 2011, 32(11): 1671—1676.

POLLUTANT EMISSION CHARACTERISTICS OF COAL COMBUSTION BLENDING WITH BIOMASS IN OXYGEN-ENRICHED ATMOSPHERE

Dong Jinglan, Ma Kai

(MOE'S Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment, School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China University of Electric Power, Baoding 071003, China)

Abstract: Pollutants of coal combustion blending with biomass in oxygen-enriched atmosphere was measured and analyzed in a tube furnace, the results showed that as the combustion temperature and oxygen concentration increase, SO₂ and NO emissions peak curve and conversion rate increase, with the increase of biomass blending ratio, SO₂ and NO emissions curve peak and the conversion rate reduce; coal and biomass species have obvious influence on SO₂ and NO emissions, compared with lean coal blending with cornstalks, SO₂ emissions curve peak value is larger and the NO emissions curve peak value is smaller when bituminous coal blending with cornstalks; compared with burning sawdust, when bituminous coal blended with cornstalks, SO₂ emission curve peak value is larger and NO emission curve peak value is smaller.

Keywords: tube furnace; oxygen-enriched atmosphere; biomass; blending; pollutants