

文章编号: 0253-240X(2005)05-0626-04

煤液化残渣与生物质混合燃烧过程中硫污染物动态排放特性研究

周俊虎, 方 磊, 程 军, 刘建忠, 周志军, 岑可法

(浙江大学 能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

关键词: 煤液化残渣; 生物质; 混合燃料; 硫动态排放

中图分类号: TQ534 文献标识码: A

生物质在全球总能源消耗中占有相当大的比例, 世界各国对生物质能利用新技术的研究日益重视^[1]。用生物质燃料替代传统的化石燃料, 不仅可以缓解日益严重的能源问题, 也可以减少环境污染和降低CO₂的排放^[2,3]。但生物质的热值比较低, 单独利用效率较低, 因此一些欧美发达国家采取了将部分生物质与煤混和燃烧发电或气化的新技术^[4]。研究发现, 在高硫燃料中掺入生物质燃料时, 可以获得与传统方法相同或者更好的固硫效果^[5]。

煤液化残渣是由液化原料中未转化的煤有机体、无机矿物以及外加的液化催化剂组成, 在某些工艺中占到液化原煤总量的30%左右, 对液化过程的热效率和经济性所产生的影响是不可低估的^[6]。发展生物质与煤液化残渣混烧技术, 既能减轻污染又能利用再生能源, 是非常适合中国国情的。关于

液化残渣残留催化剂对其挥发分测定的影响以及制氢方面的研究已有报道^[7]。然而煤液化残渣燃烧特性的研究报道并不多见^[8], 本文研究了煤液化残渣与生物质混合燃烧时硫污染物的动态排放特性, 并探讨了炉温和掺混比等因素的影响。

1 实验部分

1.1 试验装置和样品 试验是在ZCS-1智能化定硫仪上进行的。智能定硫仪能连续测量样品燃烧时硫析出情况。采用神华集团的煤液化残渣(CLR)和树叶(SY)、木屑(MX)进行混烧实验。样品粒径约200目。液化残渣和木屑按质量比30:70、45:55、70:30制成二元燃料, 液化残渣、木屑和树叶按质量比65:25:10、45:45:10和25:65:10制成三元燃料, 其工业、元素分析见表1。

表1 单煤及混煤的煤质分析

Table 1 Typical analysis of component and blended coals

Sample	Proximate analysis $w_{ad}/\%$				Ultimate analysis $w_{ad}/\%$					$Q_{net, ad}$ /MJ·kg ⁻¹
	M	A	V	FC	C	H	N	St	O	
CLR	-	17.55	44.76	37.69	75.46	4.64	1.05	2.95	4.57	32.48
MX (sawdust)	7.32	1.21	74.13	17.34	46.26	6.09	0.98	0.04	38.14	18.64
SY (leaves)	10.13	5.37	71.44	13.06	46.80	5.68	1.30	0.20	30.52	19.21
CLR70MX30	2.19	12.64	53.57	31.58	66.71	5.07	1.02	2.06	14.64	28.32
CLR45MX55	4.02	8.56	60.91	26.49	59.42	5.43	1.01	1.32	23.03	24.86
CLR30MX70	5.12	6.11	65.31	23.44	55.02	5.65	1.00	0.88	28.06	22.79
CLR65MX25SY10	2.84	12.24	54.77	30.13	65.29	5.10	1.05	1.93	15.55	27.69
CLR45MX45SY10	4.30	8.97	60.64	26.06	59.45	5.39	1.04	1.34	22.27	24.92
CLR25MX65SY10	5.77	5.71	66.51	21.99	53.61	5.68	1.02	0.75	28.98	22.15

1.2 试验方法 升温至1200℃, 以1000 mL/min的恒定流量通入干燥空气, 将50 mg样品平铺于φ60 mm×10 mm×8 mm的瓷舟内, 自动送样机按照下列程序将试样送入反应器内(1)0~6 s:将试样

送至7 cm~11 cm处的低温段(2)6 s~51 s:试样停留在低温段45 s(3)52 s~56 s:将试样送至21 cm~25 cm处的高温段(4)57 s之后, 试样在高温段完成整个燃烧过程。

基金项目: 国家自然科学基金(50476059)。

收稿日期: 2004-12-03; 修回日期: 2005-05-24。

作者简介: 周俊虎(1962-), 男, 浙江宁波人, 博士, 教授。主要从事催化洁净配煤燃烧、水煤浆燃烧、多相流动及电站锅炉等领域的研究。

E-mail: enejhzhou@public.zju.edu.cn.

2 结果与讨论

2.1 单煤及混煤燃烧时硫的动态排放特性 煤液化残渣、木屑及其二元燃料的硫析出曲线见图1和图2。根据煤中硫化物键能的大小,可以推知不同类型硫化物的开始分解温度不同,如脂肪硫为300℃~400℃,黄铁矿硫为400℃~450℃,硫酸盐为1100℃以上^[9]。从图1、图2可以看出,单煤及混合燃料的硫析出过程都明显分为低温和高温两个阶段,硫析出速率曲线呈现典型的“双峰”结构。刘建忠等^[10]在研究长广煤燃烧时得到的硫动态析出速率曲线,具有与本文相似的双峰结构。对于高硫的煤液化残渣而言,当加热至30s时出现第一个硫析出峰,最大析出速率为0.009%/s,对应的析出量为0.3%。第一个硫析出峰对应着煤样在900℃左右挥发分析出的着火阶段,是由部分有机硫分解和少量黄铁矿硫分解形成的。当煤液化残渣继续加热至112s时出现了第二个硫析出峰,最大析出速率达0.021%/s,相应的析出量为1.49%。第二个析出峰对应着煤样在1200℃剧烈燃烧阶段,煤液化残渣高温段析出的硫主要是由紧密结合的有机硫、

黄铁矿硫和硫酸盐硫完全分解形成的。一般有机硫析出的活化能低于无机硫的活化能,故有机硫的析出速率高于无机硫的析出速率。由于煤液化残渣是煤在400℃~500℃经过液化工序后的残余混合物,煤中的有机硫已大部分转化成了硫化物气体随液化气体排出,热稳定性差的有机官能团(硫醇、硫醚和硫萘等)相对减少,而热稳定性较好的硫茂和黄铁矿较多,使得低温硫的析出峰低于高温硫的析出峰。对于低硫的木屑而言,两个硫析出峰均比煤液化残渣明显降低,达到硫析出峰的时间有所提前。当它加热至32s时出现第一个硫析出峰,对应的最大析出速率为0.001%/s,最大析出量为0.01%;当加热至114s时出现了第二个硫析出峰,最大析出速率为0.003%/s,对应的析出量为0.08%。从图1和图2中还可以看出,当煤液化残渣和木屑按质量比45:55配成的混合燃料燃烧时,其硫析出量及析出速率基本满足加权关系,硫动态析出过程也表现为双峰结构。当混煤加热至31s出现了第一个硫析出峰,最大析出速率0.003%/s,对应的析出量为0.18%;当继续加热至114s时出现了第2个硫析出峰,最大析出速率达到0.008%/s,对应的析出量为0.55%。

2.2 炉温对混煤燃烧时硫动态排放特性的影响 炉温对混合燃料“煤70屑30”燃烧时硫析出的影响见图3和图4,由1200℃降到1100℃和1000℃时,硫动态析出量相应减少,最大硫析出量由1.83%降低到1.65%和1.44%。在1200℃加热至35s和115s时,低温和高温硫的析出速率峰值分别达到0.011%/s和0.021%/s,相应的硫析出量分别为0.14%和1.64%;在1100℃加热至36s和116s时,低温硫和高温硫的析出速率分别为0.009%/s

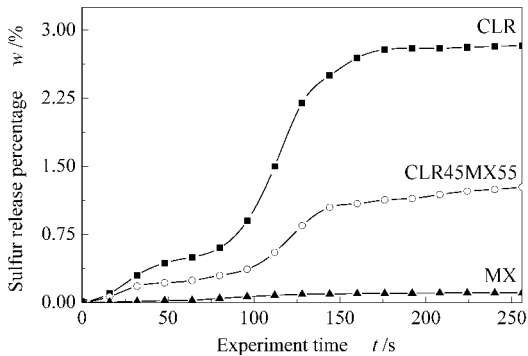


图1 单煤及混煤燃烧时硫动态析出量
Figure 1 Sulfur release of samples

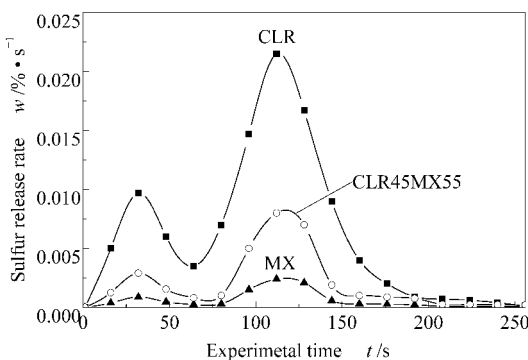


图2 单煤及混煤时硫动态析出速率
Figure 2 Sulfur release rate of samples

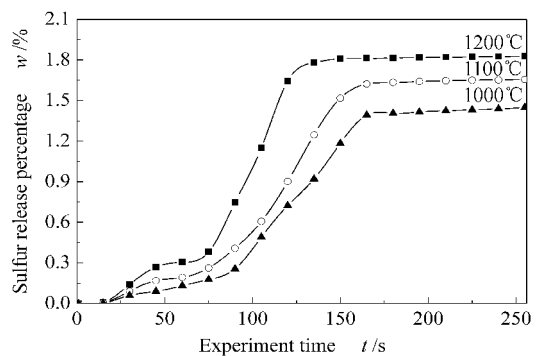


图3 炉温对混煤流析出量的影响
Figure 3 Effect of furnace temperature on sulfur release of CLR70MX30 combustion

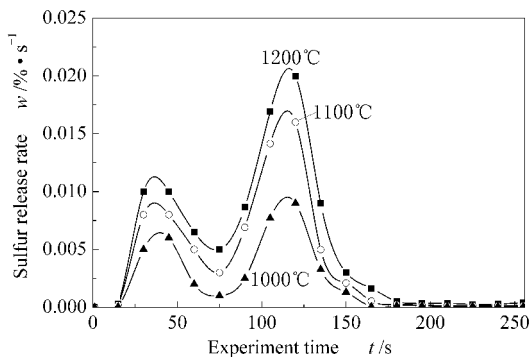


图 4 炉温对混煤硫析出速率的影响

Figure 4 Effect of furnace temperature on sulfur release rate of CLR70MX30 combustion

和 0.017%/s, 相应的硫析出量分别为 0.09% 和 0.91%; 在 1000 °C 加热至 40 s 和 117 s 时, 低温硫和高温硫的析出速率分别降低到 0.006%/s 和 0.009%/s 相应的硫析出量为 0.06% 和 0.72%。炉温对混合燃料硫释放造成的影响是由混合燃料中硫分的结构形态不同造成的。在 1200 °C 时, 混合燃料中大部分的含硫有机官能团和无机官能团都难以稳定存在, 硫析出比较完全; 当炉温降低时, 混合燃料中的硫分不能完全析出, 主要是热稳定性好的硫酸盐等未完全分解, 部分是煤灰中 CaO 等碱金属成分的固硫作用所致。

2.3 掺混比对混合燃料燃烧时硫动态特性的影响

掺混比对二元混合燃料燃烧时硫动态排放的影响见图 5 和图 6。从图 5、图 6 可以看出, 当煤液化残渣掺配比由 70% 降低到 45% 和 30% 时, 混合燃料的硫最大析出量由 2.03% 降低到 1.31% 和 0.81%, 低温硫析出速率由 0.012%/s 降低到 0.010%/s 和 0.007%/s, 其峰值时间都在 45 s 左右; 高温硫的析出速率由 0.023%/s 降低到 0.020%/s 和 0.012%/s, 其峰值时间由 119 s 延迟到 121 s 和 123 s。

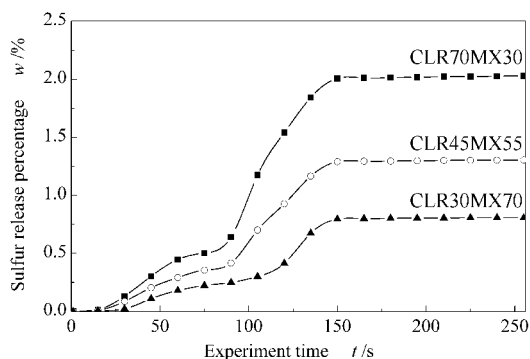


图 5 掺混比对二元混煤硫析出量的影响

Figure 5 Effect of blend ratio on sulfur release

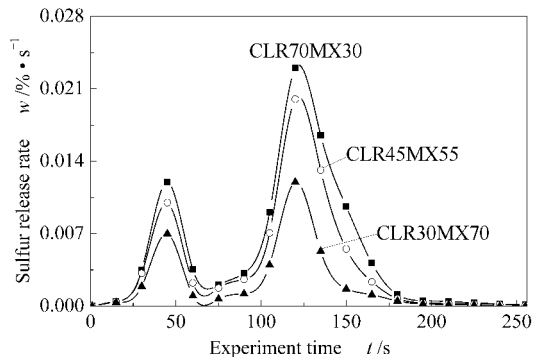


图 6 掺混比对二元混煤硫析出速率的影响

Figure 6 Effect of blend ratio on sulfur release rate

将煤液化残渣、木屑和树叶按不同质量比配制成三元混煤, 其中树叶燃烧时的最大硫析出量为 0.15%, 当加热到 37 s 时出现第一个硫析出峰, 峰值速率为 0.002%/s; 当加热到 120 s 时出现第二个硫析出峰, 峰值速率为 0.003%/s。掺混比对三元混煤燃烧时硫动态排放过程的影响见图 7 和图 8, 三元混煤的硫析出速率曲线相对比较平缓。煤液化残渣掺混比由 65% 降低到 45% 和 25% 时, 三元混煤的最大硫析出量由 1.92% 降低到 1.34% 和 0.77%,

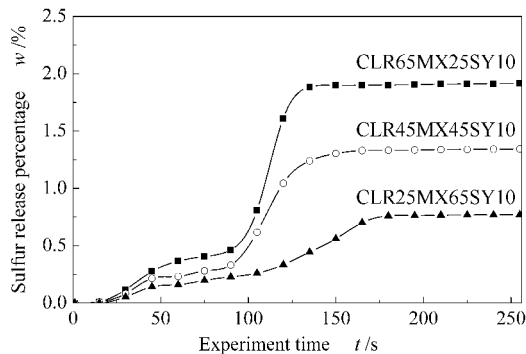


图 7 掺混比对三元混煤硫析出量的影响

Figure 7 Effect of blend ratio on sulfur release

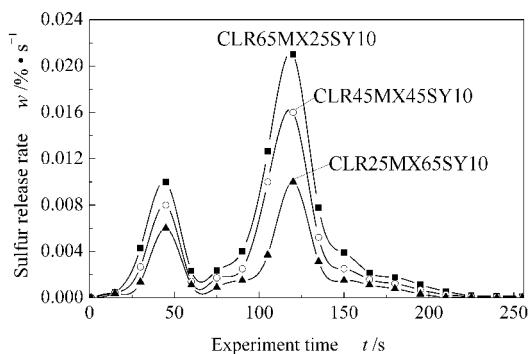


图 8 掺混比对三元混煤硫析出速率的影响

Figure 8 Effect of blend ratio on sulfur release rate

低温硫的析出速率由 0.010%/s 降低到 0.008%/s 速率由 0.021%/s 降低到 0.016%/s 和 0.010%/s ,
和 0.006%/s ,其峰值均在 44 s 左右 ;高温硫的析出 其峰值时间由 116 s 延迟到 117 s 和 121 s。

参考文献:

- [1] TILLMAN D A , PRINZING D E. Fundamental biofuel characteristics impacting coal-biomass cofiring[R]. EPRI. Technical Report (TR-104982) ,1995. 2-19.
- [2] HEIN K R G , BEMTGEN J M. EU clean coal technology-co-combustion of coal and biomass[J]. Fuel Process Technol ,1998 ,**54** :159-169.
- [3] 王艳,张书廷,张于峰,王洋,邓娜. 城市生活垃圾低温热解产气特性的实验研究[J]. 燃料化学学报,2005 ,**33**(1):62-67.
(WANG Yan , ZHANG Shu-ting , ZHANG Yu-feng , WANG Yang , DENG Na. Gas formation characteristics during low temperature pyrolysis of municipal household garbage[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology ,2005 ,**33**(1):62-67.)
- [4] BOYLAN D M. Southern company tests of wood/coal cofiring in pulverized coal unit[R]. EPRI. Technical Report ,1993 :4-45.
- [5] NORDIN A. Optimization of sulfur retention in ash when cocombusting high sulfur fuels and biomass in a small pilot scale fluidized bed[J]. Fuel ,1995 ,**74**(4):615-622.
- [6] HIRANO K. Outline of NEDOL coal liquefaction process development(pilot plant program) [J]. Fuel Process Technol ,2000 ,**62**(1):109-118.
- [7] 崔洪,杨建丽,刘振宇,毕继诚. 煤液化残渣中残留催化剂对其挥发分测定的影响[J]. 燃料化学学报,2001 ,**29**(3):228-231.
(CUI Hong , YANG Jian-li , LIU Zhen-yu , BI Ji-cheng. Effects of remaining catalyst on volatile matter measurement of coal hydrogenation residue[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology ,2001 ,**29**(3):228-231.)
- [8] 王鹏,步学朋,忻仕河,邓一英. 煤直接液化残渣热解特性研究[J]. 煤化工,2005 ,(2):20-23.
(WANG Peng , BU Xue-peng , XIN Shi-he , DENG Yi-ying. Study on the pyrolysis characteristics of coal liquefaction residues[J]. Coal Chemical Industry ,2005 ,(2):20-23.)
- [9] GARCIA-LABIANO F , HAMPARTSOUMIAN E , WILLIAMS A. Determination of sulfur release and its kinetics in rapid pyrolysis of coal [J]. Fuel ,1995 ,**74**(7):1072-1079.
- [10] 刘建忠,周俊虎,程军,曹欣玉,吴晓蓉,岑可法. 长广煤燃烧硫析出动态特性研究[J]. 燃料化学学报,2000 ,**29**(4):368-370.
(LIU Jian-zhong , ZHOU Jun-hu , CHEN Jun , CAO Xin-yu , WU Xiao-rong , CEN Ke-fa. Study on dynamic characteristic of sulfur release during Changguang coal combustion[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology ,2000 ,**29**(4):368-370.)

Dynamic sulfur emission from combustion of blends of coal liquefaction residue and biomass

ZHOU Jun-hu , FANG Lei , CHEN Jun , LIU Jian-zhong , ZHOU Zhi-jun , CEN Ke-fa

(Clean Energy and Environment Engineering Key Laboratory of MOE , Institute for Thermal Power Engineering , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

Abstract : The dynamic sulfur emission from combustion of blends of coal liquefaction residue(CLR) and biomass (sawdust , MX and leaves , SY) was studied in a tubular furnace. The results show that the curves of sulfur release in combustion of CLR or the blends gently increase with temperature , and the curves of sulfur release rate have two-peaks. Two sulfur release peaks are generated from different organic and inorganic sulfur forms in CLR and biomass. For the blends , the sulfur release is mainly determined by the high sulfur content of blends , which is CLR. With the decrease of CLR ratio , the amount of sulfur release and two maximum values of sulfur release rate derived from blends combustion all decrease , while the times for occurrence of the two characteristic peaks are both postponed.

Key words : coal liquefaction residual ; biomass ; coal blends ; dynamic sulfur emission

Foundation item : National Natural Science Foundation of China (50476059).

Author introduction : ZHOU Jun-hu (1962-) , male , Ph. D. , Professor , major in catalysis clean coal combustion , CWS combustion , multiphase fluid and plant boilers research. E-mail : enejzhou@public.zju.edu.cn.