

添加剂对秸秆成型燃料燃烧特性的影响

嵇顺, 齐永锋, 王妹婷, 马如, 葛攀乐

(扬州大学水利与能源动力工程学院, 江苏扬州225127)

摘要: 生物质成型燃料作为生物质能源的主要利用方式, 优化其燃烧性能具有重要意义。在秸秆成型燃料中添加CaO、Ca(OH)₂、SiO₂、Al₂O₃、尿素、粉煤灰等常见添加剂, 研究了其对SO₂、NO_x释放规律的影响。研究表明: 提高钙硫比且降低含水量, 能够降低SO₂、NO_x释放量。Al₂O₃的催化助燃作用增加了SO₂、NO_x的释放, 粉煤灰与秸秆熔融烧结增强了异相脱硝。添加SiO₂的成型燃料促进了钙硅酸盐复合物的生成, 从而减少SO₂的释放。通过分析不同SiO₂添加量时的燃烧情况发现, 添加量5%时, 脱硫脱硝效果最好。在成型燃料燃烧15s后添加尿素, 尿素高温热解产生的还原性气体能够与SO₂、NO_x反应从而减少硫、氮氧化物的释放。温度升高促进熔融反应和异相脱硝反应, 阻碍了焦炭中N的燃烧使NO_x释放大幅降低。

生物质能源是指绿色植物通过光合作用将太阳能转化为化学能并贮存在生物质中的能源, 是一种具有巨大发展潜力的可再生能源。生物质成型燃料是指将分散的、不规则的生物质原料通过机械加压方法制备成具有固定形状的高密度固体燃料, 是生物质能源利用的重要途径, 具有热效率高、燃烧性能好、污染物排放少等优点[1 - 3]。随着环保要求日益提高, 许多学者针对生物质成型燃料的清洁高效燃烧进行了多方面研究。在成型燃料中添加添加剂是一种操作简单、适用性强且效果明显的方法。Wang等[4]研究发现在550℃下玉米秸秆成型燃料的能量密度最高, 添加Ca(H₂PO₄)₂可以增加炭保留和稳定性, 从而改善燃烧性能, 而添加N H₄H₂PO₄延缓了燃烧过程, 降低了燃烧性能。Wongwuttanasatian等[5]在稻壳中添加糖蜜和甘油混合制备成型燃料, 并进行燃烧实验, 发现添加30%甘油能够提高23.8%的燃烧温度, 同时高甘油含量缩短了预热阶段的燃烧时间, 但是增加了NO_x和丙烯醛气体的释放。王淮东等[6]研究了玉米秸秆成型燃料燃烧, 发现温度升高、燃料层厚度增加都会导致结渣率的增加。虽然已知生物质成型燃料添加剂能够改善燃烧效果, 但是对于常见添加剂的作用机理并没有进行全面深入的研究。本研究在秸秆成型燃料中添加以钙基固硫剂为主、其他材料为辅的复合添加剂, 分析燃烧过程中氮硫氧化物的释放规律, 结合成型燃料添加剂配比、含水量和温度等因素, 综合分析添加剂对秸秆成型燃料高温燃烧特性的影响, 以为秸秆成型燃料清洁燃烧提供优化方案。

1实验

1.1材料

小麦秸秆, 产自江苏扬州地区, 研磨并筛分至颗粒粒径小于100 μm。钙基固硫剂选择CaO和Ca(OH)₂, 其他辅助添加剂选用SiO₂、Al₂O₃、尿素和粉煤灰。秸秆的工业分析、元素分析与EDX分析结果如表1所示。

表 1 秸秆的工业分析、元素分析与 EDX 分析¹⁾

Table 1 Proximate analysis, elemental analysis and EDX analysis of straw

样品 sample	工业分析 proximate analysis (w_{ad}) /%				元素分析 elemental analysis /%					EDX 分析 EDX analysis /%						
	水分 moisture	灰分 ash	挥发分 volatile	固定碳 fixed carbon	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	O_{ad}	Si	Al	Ca	Fe	Na	K	Cl
小麦秸秆 wheat straw	8.21	12.83	64.15	14.81	48.85	5.86	0.73	0.17	44.39	46.12	1.61	22.94	0.15	0	20.55	8.33

1) ad: 空气干燥基 air-dried basis

1.2 样品制备

为了研究添加剂种类对燃烧过程 SO_2 及 NO_x 释放规律的影响, 制备不同添加剂种类及用量的生物质成型燃料, 组分配比如表 2 所示。每个样品均取 1g 秸秆, 按不同实验工况制备生物质成型燃料。根据元素分析测得硫含量, 按不同钙硫物质的量比确定钙基固硫剂的添加量。样品 8 和 9 是在燃烧 15s 后添加尿素, 尿素被置于单独灰皿中迅速推入炉内高温反应区热解, 紧靠成型燃料的灰皿, 从而使尿素热解产物与燃烧后的烟气组分进行反应。

表 2 不同样品成分表

Table 2 Different sample composition

编号 No.	钙硫物质的量比 $n(Ca) / n(S)$	固硫剂 sulfur-fixed agent	辅助添加剂 auxiliary additives
样品 1 sample 1	2	$Ca(OH)_2$	1% Al_2O_3
样品 2 sample 2	2	$Ca(OH)_2$	1% SiO_2
样品 3 sample 3	2	$Ca(OH)_2$	1% Al_2O_3 , 15% 水 water
样品 4 sample 4	2	$Ca(OH)_2$	1% Al_2O_3 , 30% 水 water
样品 5 sample 5	4	CaO	5% SiO_2
样品 6 sample 6	4	CaO	5% 粉煤灰 5% fly ash
样品 7 sample 7			掺混尿素 ($n(NH_3) / n(N) = 1.5$) blending urea ($n(NH_3) / n(N) = 1.5$)
样品 8 sample 8			燃烧 15 s 后单独加入尿素 ($n(NH_3) / n(N) = 1.5$) adding urea separately after burning 15 seconds ($n(NH_3) / n(N) = 1.5$)
样品 9 sample 9	2	CaO	燃烧 15 s 后单独加入尿素 ($n(NH_3) / n(N) = 1.5$) adding urea separately after burning 15 seconds ($n(NH_3) / n(N) = 1.5$)
样品 10 sample 10	4	CaO	1% / 5% / 10% / 15% SiO_2

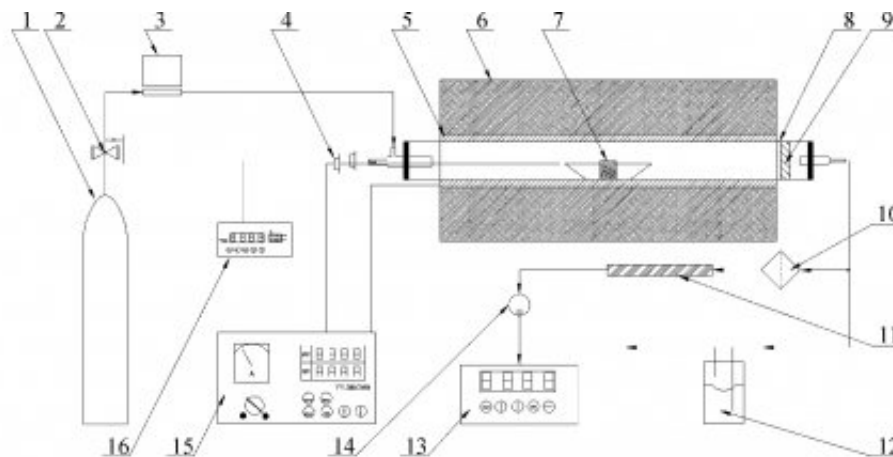
1.3 实验系统及方法

采用的高温水平管式炉实验系统如图 1 所示, 由混合气钢瓶、流量计、温控仪、水平管式炉、过滤装置及烟气分析仪组成。将管式炉升温到实验温度 (900 ~ 1250 °C) 后,

通入 79% N_2 和 21% O_2

混合气体。将制备的秸秆成型燃料置于刚玉舟中迅速推入石英管反应区, 进行高温燃烧实验。同时使用烟气分析仪测定燃烧烟气中的 SO_2 和 NO_x , 至 SO_2 、 NO_x 质量浓度分别降到 14 和 7 mg/m³

以下认为燃烧结束, 实验结束后收集燃烧残留待分析。



1. 混合气钢瓶 gas mixture cylinder; 2. 减压阀 reducing valve; 3. 质量流量计 mass flowmeter; 4. 热电偶 thermocouple; 5. 电加热丝 electric heating wire; 6. 卧式管式炉 horizontal tube furnace; 7. 灰皿 cupel; 8. 石英管 quartz tube; 9. 导流栅 diversion barrier; 10. 过滤装置 filter device; 11. 硅胶干燥管 silicone drying tube; 12. 吸收瓶 absorption bottle; 13. 烟气分析仪 flue gas analyzer; 14. 隔膜泵 diaphragm pump; 15. 温控仪 temperature controller; 16. 温度数显仪 temperature digital display

图1 高温管式炉燃烧系统图

Fig. 1 High temperature tube furnace combustion system

2结果与讨论

2.1添加剂种类对SO₂/NO_x释放的影响

图2是以Ca(OH)₂为固硫剂, 钙硫物质的量比为2的成型燃料的气体释放曲线。Ca(OH)₂在高温下分解为CaO, 与SO₂反应生成相对稳定的CaSO₄, 能够达到减少SO₂排放的效果。在900℃下燃烧, 若以样品1为基准, 样品2释放SO₂和NO_x的量分别减少了45.88%和11.52%。样品中添加的SiO₂固硫效果比Al₂O₃更好, 分析认为Al₂O₃的加入与CaO、CaSO₄反应生成二铝酸钙, 一定程度上消耗了CaO, 同时增加了CaSO₄的不稳定性, 所以导致固硫率降低。脱硝方面, 秸秆中K含量较高, 高温下Si、Ca、K含量较高的样品易形成共熔体, 一方面抑制了焦炭燃烧, 促进了NO_x在焦炭表面异相还原, 另一方面高温共熔体具有较强粘结性, 与秸秆中的含N结构进行络合, 减少了NO_x的释放。Al₂O₃具有一定的催化助燃作用, 也可以抑制NO_x的释放。

样品3与样品1相比含水量增加了15个百分点, 虽然样品3释放SO₂的峰值比样品1低, 但是释放速率变慢, 总释放量增加了1.9%。而继续增加含水量至30%, 不仅SO₂释放峰值增加, 而且样品4释放SO₂总量比样品1增加了17.6%。分析认为少量增加含水量降低了成型燃料的燃烧温度, 降低了硫的释放速率, 使燃效性能变差, 而且局部的温度降低不利于Ca(OH)₂的固硫反应, 使SO₂释放总量增加[7]。含水量的增加促进了氮氧化物的释放, 这是因为生物质中的碱金属促进了水离解生成H和OH自由基, 与挥发分中的HCN和NH₃反应生成NO, 使NO_x释放量增加。

图3为以CaO为固硫剂, 钙硫物质的量比为4的成型燃料燃烧气体释放曲线, 与图2中SO₂的释放曲线相比, SO₂的释放大幅减少。粉煤灰具有比SiO₂更好的固硫效果, 但是在此温度下粉煤灰并未获得较好的脱硝效果[8 - 10], 具体作用机理还需进一步研究。

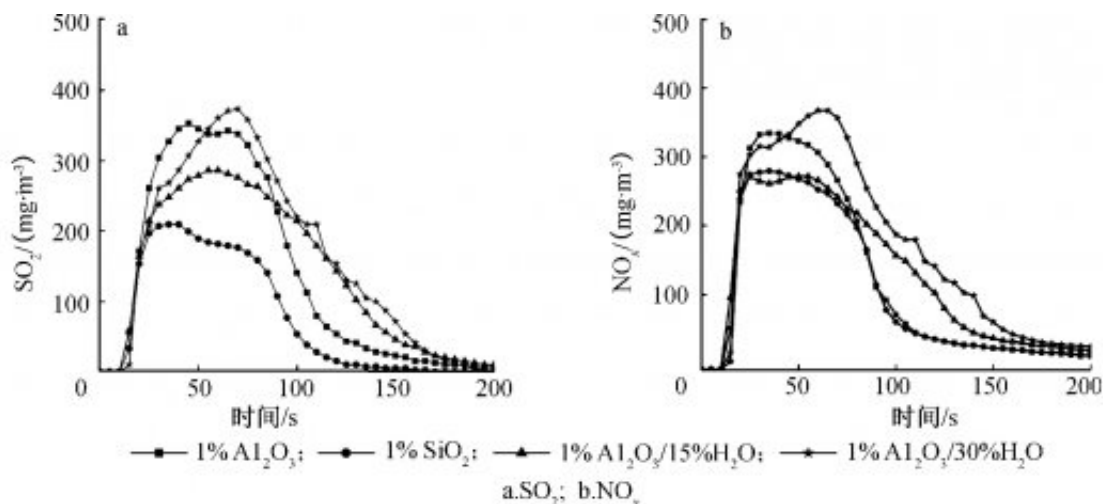


图 2 900 °C 时以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为固硫剂的成型燃料的释放曲线 ($n(\text{Ca})/n(\text{S}) = 2$)

Fig. 2 Release curves of briquette fuels with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as sulfur-fixed agent at 900 °C ($n(\text{Ca})/n(\text{S}) = 2$)

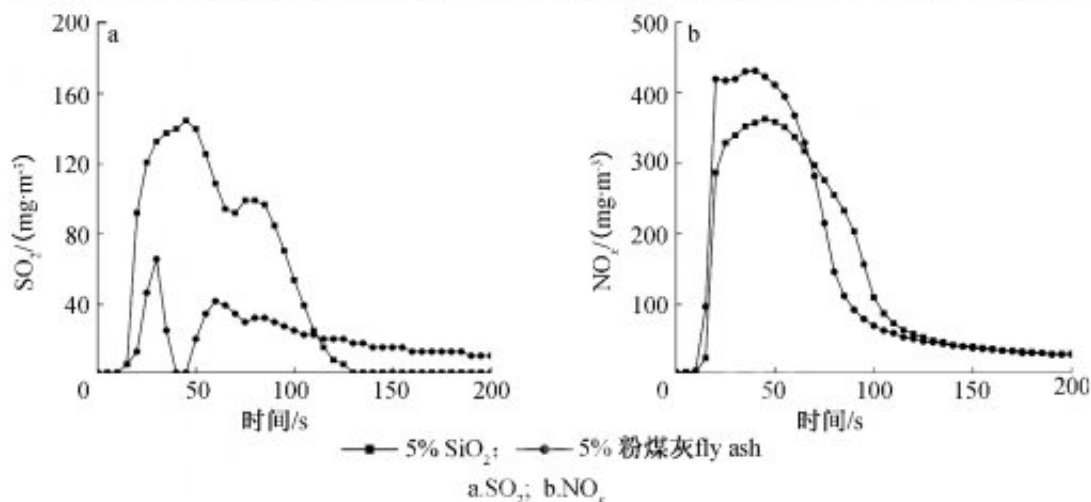


图 3 900 °C 时以 CaO 为固硫剂的成型燃料的释放曲线 ($n(\text{Ca})/n(\text{S}) = 4$)

Fig. 3 Release curves of briquette fuels with CaO as a sulfur-fixed agent at 900 °C ($n(\text{Ca})/n(\text{S}) = 4$)

2.2 添加剂添加量对 SO_2/NO_x 释放的影响

从以上分析可知，添加 SiO_2

具有较好的脱硫脱硝效

果，因此以 CaO 为固硫剂，在钙硫物质的量比

为 4 时，讨论添加不同 SiO_2 添加量的成型燃料的 SO_2 、 NO_x 释放曲线，结果如图 4 所示。

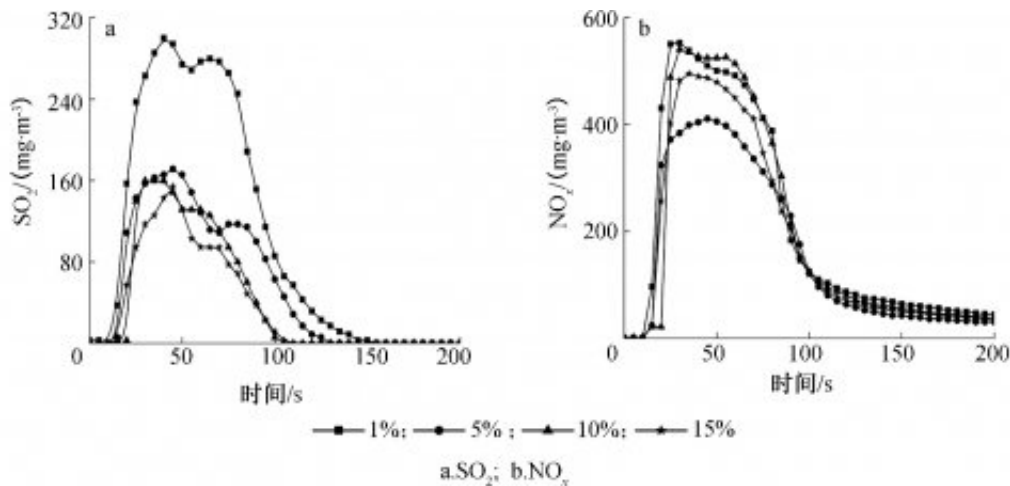


图4 900 °C时不同SiO₂添加量的成型燃料SO₂/NO_x释放曲线($n(\text{Ca})/n(\text{S})=4$)

ig. 4 SO₂/NO_x release curves of briquette fuels with different SiO₂ addition ratio at 900 °C ($n(\text{Ca})/n(\text{S})=4$)

结果表明,提高SiO₂添加量抑制了SO₂的释放,但是SiO₂添加量超过5%时,固硫率提高不明显。分析认为少量的SiO₂在燃烧过程中与CaSO₄作用生成稳定性高和结构致密的Ca₅(SiO₄)₂(SO₄)或2C₂S·CaSO₄,从而减少了SO₂的释放[11-12]。但是SiO₂添加量超过5%后固硫效果明显减弱。SiO₂含量变化对NO_x释放影响不明显,仅在添加5%SiO₂时明显减少NO_x的释放。少量SiO₂促进了成型燃料熔融,阻碍了部分焦炭N的氧化,但是SiO₂添加量过多时,熔融反应减弱,更多焦炭中的N氧化生成NO_x,导致NO释放量在添加5%SiO₂时最低,在其他添加量下较高。因此从工业应用角度考虑,添加钙硫比为4的CaO和5%质量分数的SiO₂制备成型燃料时,脱硫脱硝效果最好。

2.3 添加方式对SO₂/NO_x释放的影响

以尿素为添加剂,不同添加方式时成型燃料燃烧的SO₂和NO_x释放曲线如图5所示。以氨氮物质的量比1.5使用尿素和秸秆混合制备成型燃料或者在成型燃料燃烧15s后加入至管式炉反应区。

结果表明秸秆掺加尿素的成型燃料燃烧释放SO₂第一个峰值较高,而在燃烧15s后加尿素,SO₂和NO_x释放的峰值都有大幅降低,总释放量也有大幅减少。这是因为生物质中有机硫与无机硫高温下迅速释放形成SO₂双峰,尿素在高温下易受热分解生成NH₃、HNCO和NCO,而NH₃再分解为NH₂和H自由基,与SO₂反应生成(NH₄)₂SO₄,从而减少了SO₂的释放[13],出现SO₂峰谷现象。但是掺加尿素的秸秆成型燃料实验中,尿素的分解早于SO₂和NO的形成同时进行,造成NH₃未充分反应就逃逸,同时分解出的NH₃会被氧化生成NO,使NO释放量增加。复合成型燃料中以钙硫比为2添加CaO与5%SiO₂且在燃烧15s后加入尿素(样品9),SiO₂降低了CaSO₄的分解温度,因此出现第二个SO₂峰值增加的现象。而燃烧15s后再加入尿素,尿素分解产生还原性气体(见式(1)),少量被氧化为NO_x,如50s与75s处的波动峰。还

原性气体与NO发生均相反应，如式(2~7)，从而减少了N

O_x

的排放量[14 - 15]。因此在燃烧

后15s加入尿素能够使尿素的热解产物充分与烟气中SO₂和NO_x反应，从而达到降低SO₂和NO_x释放的效果。

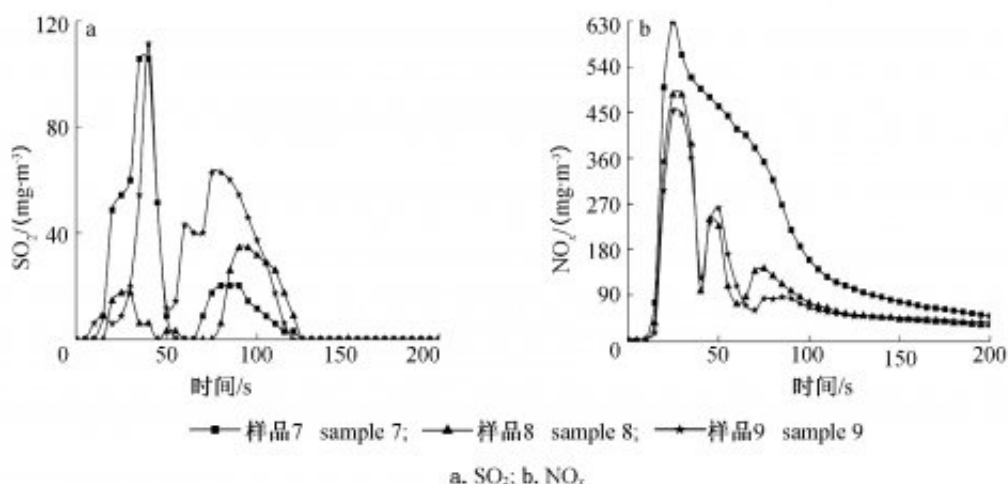
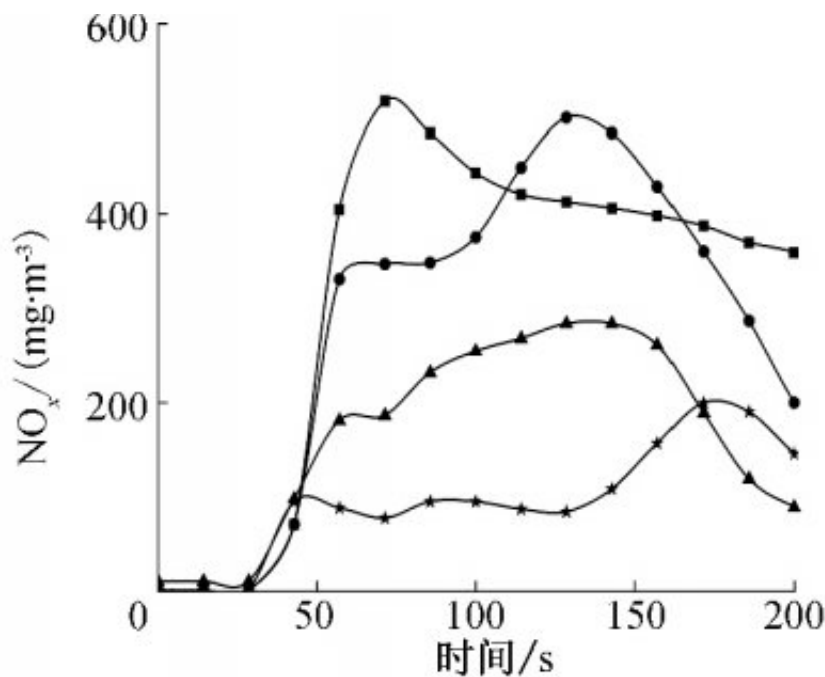


图5 900 °C时添加尿素的秸秆成型燃料燃烧 SO₂/NO_x释放曲线 ($n(\text{NH}_3)/n(\text{N}) = 1.5$)

Fig. 5 SO₂/NO_x release curves of urea-added straw briquette fuels combustion at 900 °C ($n(\text{NH}_3)/n(\text{N}) = 1.5$)

2.4温度对秸秆成型燃料燃烧的影响

秸秆添加钙硫物质的量比为2的CaO及质量分数5%的粉煤灰制备成型燃料，分别在950、1050、1150和1250 °C进行燃烧，NO_x的释放曲线如图6所示。



—■—950 °C; —●—1050 °C; —▲—1150 °C; —★—1250 °C

图6 不同温度的成型燃料燃烧 NO_x 释放曲线 ($n(\text{Ca})/n(\text{S}) = 2$)

Fig. 6 NO_x release curves of briquette fuels at different temperatures ($n(\text{Ca})/n(\text{S}) = 2$)

以950 °C工况燃烧释放 NO_x 为基准,其余3个温度下 NO_x

释放量分别减少了22.7%、49.0%和67.0%。观察不同温度的秸秆成型燃料燃烧残留,如图7所示,可以看出随着燃烧温度的升高,残留物从疏松状态逐渐烧结,在1150和1250 °C呈现出光滑致密结构。考虑较好的脱硝效果和较弱的结渣现象,燃烧温度控制在1050 °C以下较为合适。

分析认为,随着燃烧

温度的升高,秸秆熔融烧结形成致密结构,降

低了透气性,推迟了 NO_x

释放峰值;并且高温促进了焦炭表面异相脱硝

反应的发生,减少了 NO_x

的释放。同时粉煤灰中的Fe氧化物具有

较强的催化活性,将挥发分HCN、 NH_3 还原为 N_2

[16]。秸秆灰分中碱金属元素K含量较高,通过

生成自由基催化了 NO_x

的还原过程[17]。但是随着温度升高,生物质成型燃料中的碱金属、碱土金属化合物易形成低温共熔体,具有较强的结渣倾向,不利于燃烧设备的安全稳定运行[18 - 19]。

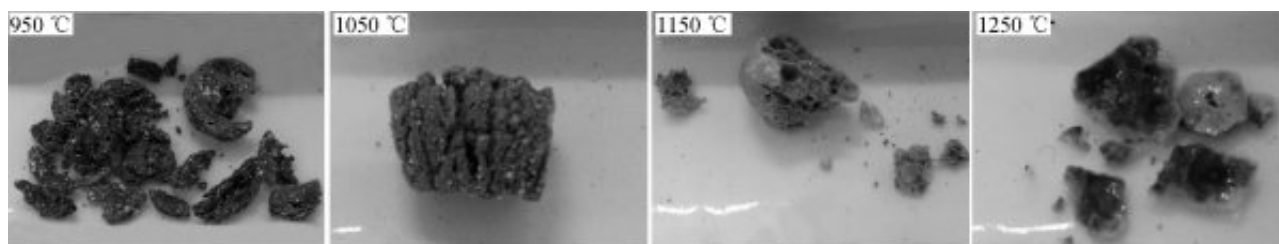


图7 不同温度工况秸秆成型燃料燃烧残留

Fig. 7 Combustion residues of straw briquette fuels at different temperatures

3结论

3.1针对减少生物质成型燃料燃烧过程的氮硫氧化物释放的问题,从添加剂种类、添加量、含水量、添加方式及燃烧温度等多个角度

进行了研究,结果表明:不同添加剂

对生物质成型燃料燃烧影响差异较大。 SiO_2 在燃烧过程中与固硫产物 CaSO_4

反应生成稳定性高和结构致密的 $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$ 以及 $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaSO}_4$

,抑制了含硫物的分解,减少了 SO_2 的释放。 Al_2O_3 具有较好的催化脱硝能力而 SiO_2 对 NO_x

的抑制效果并不明显。分析不同 SiO_2

添加量对成型燃料脱硫脱硝效果的影响时发现添加质量分数5% SiO_2 制备成型燃料具有最佳的脱硫脱硝性能。

3.2生物质成型燃料含水量对 NO_x

释放起促进作用。含水量较高不仅使成型燃料燃烧性能变差,同时高温下碱金属促进了 H_2O 离解,析出的H、OH自由基与HCN和 NH_3 反应,促进了 NO_x 的生成。

3.3尿素的不同添加剂方式

也会对氮硫氧化物释放造成影响,尿素在高温下会分解

出 NH_3

、 HNCO 和 NCO 等还原性气体,燃烧15s

后添加尿素有利于其在烟气中与 SO_2 、 NO_x

反应,对硫、氮氧化物的释放具有一定的抑制作用。并且在秸秆成型燃料燃烧15s后添加尿素比直接掺加尿素具有更好的脱硫脱硝效果。

3.4燃烧温度升高能有效降低生物质成型燃料 NO_x

的释放。生物质熔融烧结使残留焦炭增多,高温下焦炭表面活性点增多,增强了异相脱硝过程。粉煤灰中的金属氧化物对 NO_x 的还原过程具有一定的催化作用。但高温易造成严重结渣,秸秆成型燃料的燃烧温度不应超过1050。

参考文献:

- [1] 彭春艳,罗怀良,孔静. 中国作物秸秆资源量估算与利用状况研究进展 [J]. 中国农业资源与区划,2014,35(3):14-20.
- [2] 崔旭阳,杨俊红,雷万宁,等. 生物质成型燃料制备及燃烧过程添加剂应用及研究进展 [J]. 化工进展,2017,36(4):1247-1257.
- [3] 李平,蔡鸣,陈正明,等. 生物质固体成型燃料技术研究进展及应用效益分析 [J]. 安徽农业科学,2012,40(14):8284-8286.
- [4] WANG Q, HAN K H, GAO J, et al. The pyrolysis of biomass briquettes: Effect of pyrolysis temperature and phosphorus additives on the quality and combustion of bio-char briquettes [J]. Fuel, 2017, 199:488-496.
- [5] WONGWUTTANASATIAN T, SAKKAMPANG C. Combustion characteristics and emission of briquette fuel from biomass mixed with glycerin [J]. Combustion Science and Technology, 2016, 188(6):1011-1019.
- [6] 王淮东,王晓东,武少菁,等. 生物质成型燃料炉灶结渣特性及影响因素试验研究 [J]. 河南农业大学学报,2008,42(2):206-209.
- [7] 田路泞,陈振辉,杨伟,等. 水蒸气对煤流化床富氧燃烧及 SO_2 析出和脱除的影响 [J]. 煤炭学报,2014,39(12):2537-2543.
- [8] 陈彦广,陆佳,韩洪晶,等. 粉煤灰作为廉价吸附剂控制污染物排放的研究进展 [J]. 化工进展,2013,32(8):1905-1913.
- [9] 王艳磊,李坚,冀宏,等. 粉煤灰改性及制作 NO_x 复合吸附剂的探讨 [J]. 煤炭学报,2007,32(4):437-440.
- [10] 赵毅,马双忱,李燕中,等. 利用粉煤灰吸收剂对烟气脱硫脱氮的实验研究 [J]. 中国电机工程学报,2002,22(3):108-112.
- [11] 张航,赵兵涛,刘旺. 藻类生物质燃烧 SO_2 与 CO_2 的排放特性与机理 [J]. 燃烧科学与技术,2016,22(3):262-268.
- [12] 李莹英,郭彦霞,程芳琴,等. 复合固硫剂对型煤固硫的影响研究 [J]. 环境工程学报,2011,5(7):1592-1597.
- [13] 龙红明,肖俊军,李家新,等. 尿素法烧结烟气污染物综合减排的实验研究 [J] //2013年全国烧结烟气综合治理技术研讨会论文集. 北京:中国金属学会,2013:14-21.
- [14] 梁秀进,仲兆平,金保升,等. 气态氨作还原剂的SNCR脱硝工艺的试验研究与模拟 [J]. 热能动力工程,2009,24(6):796-802.
- [15] 高阳,赵博,褚玉群,等. 中温烟气干法脱硫系统同时脱硝实验 [J]. 中国电力,2011,44(11):59-62.
- [16] 吴明洋,赵兵涛,苏亚欣. 添加剂在生物质燃料燃烧时对 NO 排放的影响 [J]. 热能动力工程,2016,31(5):129-134.
- [17] 于海洋,杨石,张海,等. 生物质再燃还原 NO_x 的机理分析 [J]. 电站系统工程,2008,24(1):1-4.
- [18] 方江涛,廖艳芳,黄泽浩,等. 中国南方典型农业生物质结渣特性实验研究 [J]. 新能源进展,2014,2(4):275-281.
- [19] NIU Y Q, DU W H, TAN H Z, et al. Further study on biomass ash characteristics at elevated ashing temperatures: The evolution of K, Cl, S and the ash fusion characteristics [J]. Bioresource Technology, 2013, 129:642-645.

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/169122.html>