

生物质灰在流化床燃烧中的固硫特性研究

赵 科¹, 吕清刚¹, 徐通模², 惠世恩²

(1. 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190; 2. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049)

摘 要: 生物质灰分中碱性金属氧化物含量高, 能通过燃烧调整, 使灰在燃烧过程中固硫, 降低 SO_2 排放。研究选取 4 种生物质, 利用小型燃烧实验系统揭示了各生物质在不同燃烧温度下的固硫特性。研究发现 4 种生物质都在燃烧温度达到 $820\text{ }^\circ\text{C}$ 时使 SO_2 最大排放浓度达到最高。玉米芯在 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 SO_2 最大排放浓度呈现最低, 为 $820\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 23.7%。玉米秆、木屑、麦秆都在 $670\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 SO_2 最大排放浓度呈现最低, 分别为 $820\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 63.2%、20.3%、20.9%。 $670\sim 920\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 生物质的固硫率为 10.93%~89.20%。温度 $670\sim 720\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 生物质的固硫率较高, 达 44.15%~89.20%。

关 键 词: 生物质; 燃烧; 灰; 固硫

中图分类号: TK16 文献标识码: A

引 言

将生物质能源用于发电, 其利用的主要方式有 3 种: 直燃发电、与矿物燃料的混合燃烧发电、以及气化联合循环发电^[1~5]。其中, 直燃发电技术基本成熟并得到规模化商业应用, 是生物质发电的主要方式^[4~5]。在欧洲, 直燃发电技术经历了多年的发展, 已经成为目前欧洲开发利用生物质能资源的最成熟、应用最广泛的技术方式。在国内, 生物质直燃发电迅速发展, 到 2007 年底, 由国家发改委和各省发改委核准的生物质规模化发电项目已有 87 个, 总装机容量为 220 万 kW, 全国已建成投产的生物质直

燃发电项目超过 15 个, 在建项目约 30 个^[6]。流化床燃烧技术由于燃料适应广、负荷调节范围大, 在生物质燃烧中受到广泛的关注。

从生物质作为燃料的自身特点看, 含硫量 0.01%~0.25%, 灰分含量 2.5%~14%, 灰分中 CaO、MgO、 K_2O 、 Na_2O 4 种碱性物质的总含量一般超过 30%, 有些甚至达到 60%^[7~11]。按保守估算 (即最高含硫量、最低灰分且最低碱性物含量估算), 生物质的 M/S 摩尔比 ($M = \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) 大于 1.3。显然, 生物质在流化床燃烧过程中, 灰中的碱性氧化物会有固硫效果, 但目前对流化床燃烧中的固硫效果研究较少。所以, 本研究选取了 4 种典型生物质, 研究在 $670\sim 920\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下的固硫效果, 进而提出生物质燃烧中的固硫率和最佳固硫温度。

1 实 验

1.1 实验样品及制备

选取玉米秆、玉米芯、木屑和麦秆 4 种生物质为研究对象, 工业分析及元素分析如表 1 所示, 成分分析如表 2 所示, ASIM 标准下灰成分分析结果如表 3 所示。实验前, 将样品用粉碎机破碎至 $0.18\sim 0.425\text{ mm}$ 。

表 1 生物质的工业分析及元素分析 (空气干燥基)

	工业分析 /% (w)				元素分析 /% (w)					$Q_{net}/\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	S_{ad}	
玉米秆	3.70	6.30	72.62	17.38	44.42	4.95	41.25	0.57	0.11	16.33
玉米芯	3.68	2.80	77.72	15.80	44.58	4.40	45.45	0.28	0.05	16.53
木屑	3.86	3.07	73.34	19.73	45.83	4.94	39.41	0.92	0.12	17.40
麦秆	6.36	8.84	67.68	17.12	41.64	4.23	38.77	0.43	0.08	15.36

收稿日期: 2009-07-29 修订日期: 2009-10-19

作者简介: 赵 科 (1979-), 男, 陕西宝鸡人, 中国科学院工程热物理所博士后。

表 2 生物质的成分分析 (空气干燥基)

(% (wt))

	半纤维素	纤维素	木质素	萃取物
玉米秆	50	30	15	5
玉米芯	25	40	25	10
木屑	28.6	28.6	24.4	18.4
麦秆	31	50.5	15	3.5

表 3 ASIM标准下灰的分析结果

(%)

	SO ₂	Al ₂ O ₃	TO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	N ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₃
玉米秆	23.48	0.90	0.02	0.67	7.59	3.46	41.22	0.80	2.81	6.42
玉米芯	26.07	1.58	0.08	2.08	2.81	3.05	44.34	0.81	2.06	4.59
木屑	17.56	3.00	0.73	3.24	14.74	45.90	2.81	2.02	2.87	0.92
麦秆	41.15	1.06	0.08	1.33	5.66	1.54	34.43	1.17	4.91	1.35

1.2 实验系统及实验方法

图 1 为实验系统示意图。实验中由空气泵提供燃烧所需氧气, 气体自上向下流过反应器, 空气流量的控制是通过 D07-7B 质量流量计 1 SIM 来实现。加热源使用 6 kW 硅碳管加热炉, 使用 A318P 温度控制器控制炉温。实验中, 使炉温变化保持在 ±2 °C。为避免金属对燃烧反应的催化作用, 实验选用石英反应器及石英托盘。燃烧产物由 Gamet DX4000 FTIR 多组分分析仪测量。为避免烟气中的水凝结对 SO₂ 浓度的影响, 气体取样系统保持 180 °C。为研究生物质在不同温度下的固硫特性, 实验时调节炉温至设定值, 炉温稳定后, 快速加入盛有 100 mg 样品的石英托盘, 连续记录尾气浓度。石英托盘外径 16 mm, 内径 14 mm, 深 1 mm。实验中, 测温热电偶与样品表面接触, 可得到燃烧温度即测量到的样品表面温度。

2 实验结果与讨论

图 2 是生物质在不同燃烧温度下的 SO₂ 排放特性。实验结果表明, 4 种生物质的 SO₂ 排放浓度都与温度关系很大。各生物质在 670 °C 温度下燃烧的 SO₂ 初析温度都有一个滞后 (玉米芯的最为明显)。燃烧反应初期的 SO₂ 主要是由生物质的挥发分中含硫物质氧化生成。由于低温下样品吸热—释放挥发分挥发分燃烧的过程较长, 所以初析温度滞后。对比生物质燃烧过程中的 SO₂ 最大排放浓度可以看出, 所用的 4 种生物质在燃烧过程中, 都是 820 °C 时的 SO₂ 最大排放浓度最高。玉米芯在 720 °C 时的 SO₂ 最大排放浓度最低, 仅 3.15 mL/m³, 为 820 °C 时的 23.7%。玉米秆、木屑、麦秆都在 670 °C 时的 SO₂ 最大排放浓度最低, 分别为 820 °C 时 SO₂ 最大排放浓度的 63.2%、20.3%、20.9%。可见, 温度对燃烧过程中的 SO₂ 最大排放浓度影响很大, 如图 2 所示。

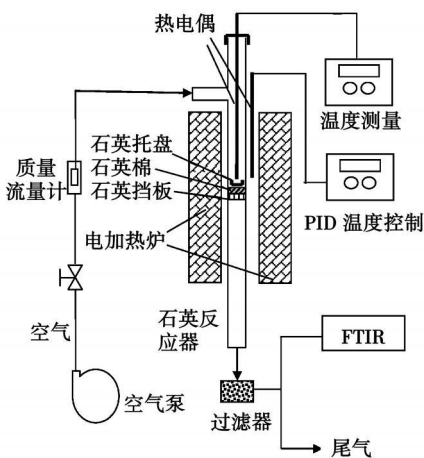


图 1 实验系统示意图

表 4 生物质燃烧中的 SO₂ 最大 (小) 排放浓度

	SO ₂ 最大排放浓度 / mL · m ⁻³	SO ₂ 最大排放浓度所对应温度 / °C	SO ₂ 最小排放浓度 / mL · m ⁻³	SO ₂ 最小排放浓度所对应温度 / °C
玉米芯	38.15	820	9.10	720
玉米秆	57.05	820	36.05	670
木屑	44.10	820	8.05	670
麦秆	43.05	820	9.10	670

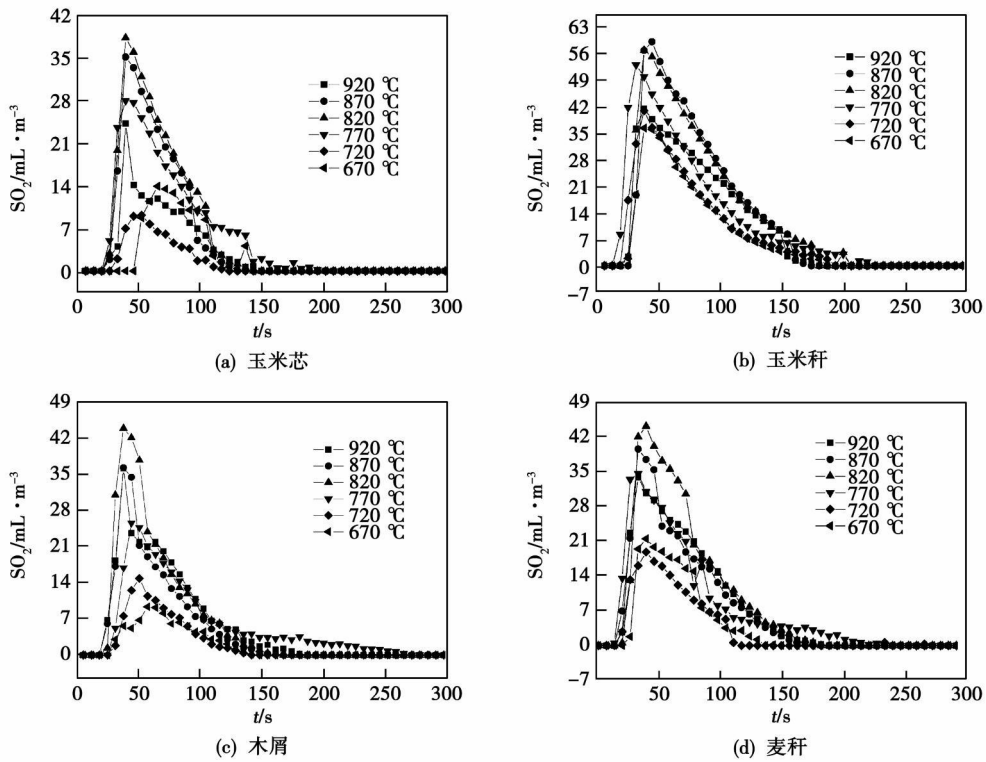


图 2 4 种生物质在不同燃烧温度下的 SO_2 排放特性

图 3 是 100 mg 生物质在不同燃烧温度下的 SO_2 转化率与温度关系。生物质样品在不同燃烧温度下的 SO_2 转化率对比可以看出, 玉米秆的转化率最高, 生物质中 S 含量和灰分都会影响 SO_2 生成量。如表 1 和表 3 所示, 玉米秆、麦秆和玉米芯 3 种生物质的灰分组成相差不大。 SO_2 转化率主要取决于生物质的 S 含量, 玉米秆中 S 含量 0.11%, 而麦秆和玉米芯分别为 0.08% 和 0.05%。所以, 玉米秆的 SO_2 转化率高于麦秆和玉米芯。玉米秆和木屑的 S 含量相近, 但玉米秆的 SO_2 转化率高于木屑, 主要是因为二者灰分带来的影响。表 5 是生物质灰中碱性金属与硫的摩尔比, 木屑中 Ca/S 和 Mg/S 分别达到了 2.15 和 6.71, 而实验室及工业应用都证明, CaO 和 MgO 都是有效的脱硫剂, 而本实验的温度都在干法脱硫的工作温度范围以内。所以, CaO 和 MgO 脱除了部分烟气中的 SO_2 , 使得木屑的 SO_2 转化率低于玉米秆。

表 5 生物质灰中各碱性金属与硫的摩尔比 (mol/mol)

	CaO/S	MgO/S	K ₂ O/S	Na ₂ O/S
玉米秆	2.48	1.13	13.49	0.26
玉米芯	0.90	0.98	14.19	0.26
木屑	2.15	6.71	0.41	0.30
麦秆	3.57	0.97	21.74	0.74

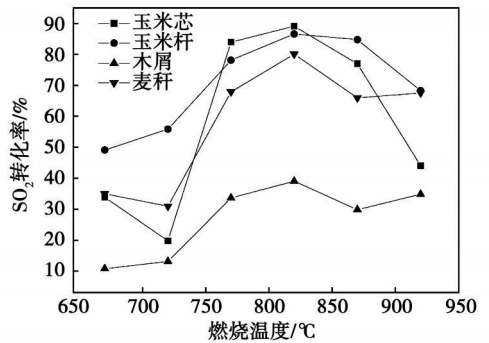


图 3 生物质样品在不同燃烧温度下的 SO_2 转化率

用固硫率 η 研究温度和灰分对 SO_2 排放的影响, η 的计算式为:

$$\eta = \frac{C_{SO_2} - C'_{SO_2}}{C_{SO_2}} \times 100\%$$

式中: C_{SO_2} —生物质中硫完全转化为 SO_2 时的 SO_2 理论生成量, $g(SO_2)/g(\text{生物质})$; C'_{SO_2} —生物质燃烧中的 SO_2 实际生成量, $g(SO_2)/g(\text{生物质})$ 。

图 4 是生物质在不同燃烧温度下的固硫率。在 670~920 °C 范围内, 生物质的固硫率为 10.93%~89.20%, 温度和生物质灰分特性对固硫率都有较大

影响。温度 670~720 °C 时, 4 种生物质的固硫率较高, 达到 44.15%~89.20%。720~820 °C 范围内, 固硫率随着温度升高而有一较大幅度下降, 于 820 °C 时降低到最低值, 820 °C 时固硫率降低到 10.93%~60.99%。超过 820 °C 后, 生物质固硫率的变化规律不同, 玉米芯、玉米秆和麦秆有所上升, 而木屑基本保持恒定。

生物质固硫率的高低及其随温度的变化规律与灰成分特性有关。4 种生物质中, 木屑的固硫率最高, 为 60.99%~89.20%。对比表 5 可知, 木屑中 MgO/S 的摩尔比达到 6.71, 而其它 3 种生物质仅为 1.0 左右。 MgO 具有脱硫效果, MgO/S 比例高能提高固硫率。所以, 木屑固硫率高于其余 3 种生物质。玉米芯和玉米秆在高于 820 °C 时固硫率上升, 从表 3 和表 5 可以看出, 二者的煤灰中 K 的含量较高, 文献 [12] 计算了 5 种生物质在燃烧条件下碱金属的转化规律, 结果表明: 生物质在燃烧过程中, K 以气态产物 KOH 形态逸出, KOH 的初始逸出温度与生物质种类有关, 文献中所用 5 种生物质中 KOH 的初始逸出温度为 607~1 023 °C。当温度超过初始逸出温度后, KOH 浓度随着温度升高而单调升高。当温度超过 820 °C 后, 随着温度升高, KOH 的产量增加, 烟气中的 SO_2 和 KOH 反应, 使得烟气的 SO_2 浓度降低, 固硫率增加。

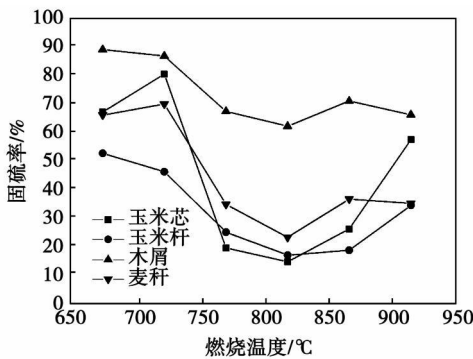


图 4 生物质在不同燃烧温度下的固硫率

3 结 论

(1) 温度和灰分特性会影响生物质燃烧过程中的 SO_2 生成特性和固硫率。

(2) 生物质在燃烧中, 820 °C 时的 SO_2 最大排放浓度呈现最高。玉米芯在 720 °C 时的 SO_2 最大排放浓度呈现最低, 为 820 °C 时的 23.7%。玉米秆、木屑、麦秆都在 670 °C 时的 SO_2 最大排放浓度呈现最低, 分别为 820 °C 的 63.2%、20.3%、20.9%。

(3) 生物质中 Ca/S 和 Mg/S 的摩尔比高, 流化床燃烧温度下会有较高固硫率。670~920 °C 范围内, 生物质的固硫率 10.93%~89.20%。温度 670~720 °C 时, 生物质的固硫率 44.15%~89.20%。

参考文献:

- [1] OBERNBERGER J Decentralized biomass combustion: state of the art and future development [J]. *Biomass & Bioenergy* 1998, 14 (1): 33-56
- [2] DEMIRBAS A MEYDAN F Utilization of biomass as a alternative fuel for external combustion engines [J]. *Energy Sources* 2004, 26 (13): 1219-1226
- [3] DEMIRBAS A Combustion systems for biomass fuel [J]. *Energy Sources Part a Recovery Utilization and Environmental Effects* 2007, 29 (4): 303-312
- [4] KHAN A A JONGW JANSSENS P J et al Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies [J]. *Fuel Processing Technology* 2009, 90 (1): 21-50
- [5] LIU H ROBERTW PERCE G et al Comprehensive study of Biomass particle combustion [J]. *Energy & Fuels* 2008, 22 (4): 2826-2839
- [6] 李志军. 我国生物质直燃发电的现状、问题及政策建议 [J]. *技术经济*, 2008, 27(9): 43-48
- [7] YANG Y B SHARFIV N SW ITHENBANK J et al Combustion of a single particle of biomass [J]. *Energy & Fuels* 2008, 22 (1): 306-316
- [8] CHIRONE R SALATINO P SCALA F et al Fluidized bed combustion of pelletized biomass and waste-derived fuels [J]. *Combustion and Flame* 2008, 155 (1-2): 21-36
- [9] RHEN Ç OHMAN M GREFF R et al Effect of raw material composition in woody biomass pellets on combustion characteristics [J]. *Biomass & Bioenergy* 2007, 31(1): 66-72
- [10] LLORENTE M LAPLAZA JM CUADRADO R E et al Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidised bed combustion [J]. *Fuel* 2006, 85 (9): 1157-1165
- [11] 范 鲁 克佩耶. 生物质燃烧与混合燃烧技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008
- [12] 陈安合, 杨学民, 林伟刚. 生物质燃烧过程中 C 及碱金属逸出的化学热力学平衡分析 [J]. *过程工程学报*, 2007, 7(5): 989-998

(编辑 陈 滨)

er — 2010 25(5). — 547 ~ 551

According to the idea of the flameless oxidation technology proposed was a new type dry pulverized coal GFB (gas fluidized bed) gasifier. By using the experimental and numerical calculation method studied was the in-furnace gasification reaction process of the pulverized coal with a high ash melting point. The test and simulation results have verified that the structure of the furnace can result in a uniform temperature field in the furnace, a remarkable drop of the in-furnace temperature gradient, realizing the basic reaction characteristics of the flameless oxidation technology, making the pulverized coal gasification reaction being realized in a space. In the meantime, it can lead to an increase of the in-furnace mean temperature, an enhancement of both the gasification strength and the temperature level at the slag discharging port, thus meeting the requirements for gasification of various coal ranks with a high ash melting point. Key words: coal gasification, high ash melting point, gasifier, flameless oxidation

用 LMS 算法构造电站燃料增益信号及热量信号 = Formation of the Fuel Gain and Heat Quantity Signals for a Thermal Power Plant by Using LMS (Least Mean Square) Algorithm [刊, 汉] / ZHU Hong-ly, LU Ji-zhen, CHANG Tai-hua, et al (College of Control and Computer Engineering, North China Electric Power University, Beijing, China, Post Code 102206) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010 25(5). — 552 ~ 556

Proposed was a method for forming fuel gain and heat quantity signals for a thermal power plant by using LMS (least mean square) algorithm. The method in question was used to establish a model controlling the input and output between the coal feed quantity of the unit and the active power of the boiler and the fuel gain was formulated by the sum of the tape weighting values. On the basis of obtaining a coal feed quantity signal of the unit, a heat quantity signal was formed. After an analysis of the practical operating data of the unit, it has been proven that the fuel gain and heat quantity signal being formed enjoys such features as a quick dynamic response speed, good stability and high precision, thus having a relatively high practical engineering value. Key words: fuel gain, heat quantity signal, thermodynamic process, thermal power plant, LMS (least mean square) algorithm

生物质灰在流化床燃烧中的固硫特性研究 = Study of the Sulfur Retention Characteristics of Biomass Ash in CFB (Circulating Fluidized Bed) Combustion [刊, 汉] / ZHAO Ke, LIU Qing-gang (Engineering Thermodynamics Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code 100190), XU Tong-mo, HUI Shi-en (College of Energy Source and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code 710049) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010 25(5). — 557 ~ 560

Biomass ash has a high alkali metal oxide content and through an adjustment of combustion and the ash can be empowered to retain sulfur during the combustion, thus reducing the SO_2 emissions. A total of four kinds of biomass were chosen for the study. By making use of an miniature combustion test system, the sulfur retention characteristics of various biomasses were revealed at different temperatures. It has been found that all the four kinds of biomass at their maximum emission concentrations of SO_2 during the combustion at 820°C . However, the comcob reaches
 ?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

its minimum emission concentration of SO_2 at $720\text{ }^\circ\text{C}$, 23.7% of that at $820\text{ }^\circ\text{C}$. The corn stalk, wood sawdust and rice straw all attain their minimum emission concentration of SO_2 , 63.2%, 20.3% and 20.9% of those at $820\text{ }^\circ\text{C}$ respectively. In a range from 670 to $920\text{ }^\circ\text{C}$, the sulfur retention rate of the biomasses are between 10.93% and 89.2%. When the temperature is within a range from 670 to $720\text{ }^\circ\text{C}$, the sulfur retention rate of the biomasses are relatively high, reaching 44.15% to 89.20%. Key words: biomass combustion ash sulfur retention

基于 GT-COOL 的质子交换膜燃料电池发动机冷却系统仿真 = Simulation of a Proton-exchange Membrane Fuel Cell Engine Cooling System Based on Software GT-COOL [刊, 汉] / LUO Ma-ji ZHU Gao-hui (College of Automobile Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, China, Post Code: 430070), ZHAN Zhi-gang PAN Mu (National Key Laboratory on Material Synthesis New Technologies, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, China, Post Code: 430070) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010 25(5). — 561 ~ 564

By using software GT-COOL, established was a one-dimensional simulation model for a 30 kW proton-exchange membrane fuel cell engine cooling system. The model in question is mainly composed of a fuel cell stack, water pump, fan and radiator sub-model. By utilizing the model under discussion, simulated were the heat dissipation characteristics of the fuel cells of the cooling system at various operating conditions and performed was a comparison along with an analysis of the simulation results with the test data. The relative errors between the simulation results and the test ones are within a range of 5%, showing that the model being established is rational and feasible. Key words: proton-exchange membrane fuel cell cooling system simulation circulating water temperature

阳极热解挥发分氢气和甲烷的析出特性研究 = Study of the Precipitation Characteristics of Anode Pyrolysis Volatile Component Hydrogen and Methane [刊, 汉] / ZHANG Li-qi ZUO Yuan-ji ZHENG Chu-guang (National Key Laboratory on Coal Combustion, Central China University of Science and Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power — 2010 25(5). — 565 ~ 569

Studied were the precipitation characteristics of anode pyrolysis volatile component hydrogen and methane. A pyrolysis test was performed of the anode samples on a miniature fixed bed and the influence of different temperature rise speeds and anode volumes (weights) on the precipitation of volatile component hydrogen and methane. The research results show that the precipitation of hydrogen and methane assumes a conspicuous dual peak distribution and the temperature difference between the peak values is about $230\text{ }^\circ\text{C}$. With an increase of the temperature rise speed, the precipitation speed of the volatile component will increase and the peak value of the gas precipitation will shift to the high temperature side. However, the precipitation characteristics of both gases are basically kept unchanged. The precipitation dynamics of the gases, hydrogen and methane were analyzed by adopting Gaussian multi-peak method and the dynamic parameters for their release were obtained. Key words: anode pyrolysis volatile content hydrogen methane temperature rise speed