

工业废弃物对煤粉燃烧的催化研究

赵 京,黄镇宇,程 军,周俊虎,岑可法

浙江大学能源清洁利用国家重点实验室,浙江 杭州 310027

[摘 要] 利用热天平研究了 7 种不同工业废弃物(工业废渣)对云贵无烟煤和福建无烟煤着火温度的影响,发现盐泥 2、锌渣、首钢和莱钢转炉渣对无烟煤着火温度的降低有着良好的催化作用,且催化作用随着工业废渣添加比例的增加而增强。通过对废渣成分的 XRD 分析,发现这些工业废渣中不同程度地含有碱金属、碱土金属的氧化物及其盐类。将几种工业废渣按一定比例混合后加入无烟煤燃烧,结果表明其催化效果明显强于 1 种工业废渣的催化效果。

[关 键 词] 煤粉燃烧;工业废弃物;无烟煤;着火温度;催化

[中图分类号] TK227

[文献标识码] A

[文章编号] 1002-3364(2011)08-0025-05

[DOI 编号] 10.3969/j.issn.1002-3364.2011.08.025

STUDY ON CATALYSITIC EFFECT OF INDUSTRIAL WASTE UPON PULVERIZED COAL COMBUSTION

ZHAO Jing, HUANG Zhenyu, CHENG Jun, ZHOU Junhu, CEN Kefa

State-level Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang Province, PRC

Abstract: By using the thermogravimetric analyser, the influence of seven different industrial wastes slags upon the ignition temperature of Yungui anthrathetic coal and Fujian anthrathetic coal has been studied, the results show that the second white lime mud, zincilate, steelmaking slag from shougang and LWG have a better effect upon reducing the ignition tempertaure of anthrathetic coal. By enhancing the adding proportion of waste slag, the ignition temperature can further be decreased. Through XRD analysis, it is discovered the composition of waste slag was consisted in different degree of alkaline metals, oxides of alkaline-earth metals, and their salts, several industrial waste slags were mixed according to certain proportioning ratio and being added into anthrathetic coal to burn, the catalytic effect of them was substantially stronger than that of a single waste slag.

Key words: combustion of pulverized coal; industrical waste; anthrathetic coal; ignition temperature; catalysis

煤炭我国的能源体系中占据及其重要的地位,我国是产煤大国也是用煤大国,每年用于燃烧发电的

煤炭已超过总产量的 50%^[1],因此使煤炭合理有效燃烧显得尤其重要。考虑到运输以及经济性等因素,许

作者简介: 赵京(1986-),男,山东邹城人,硕士研究生,研究方向为锅炉燃煤结渣特性及人工智能优化配煤。
E-mail: huangzy@zju.edu.cn

热能基础研究

热工发电 · 二〇一一

Vol.40 No.8

多电厂和工业炉窑燃用挥发分含量较低的劣质无烟煤,而这些劣质无烟煤多存在着火燃烧困难、炉膛热效率低等问题。为了能使这些无烟煤得到更好的利用,除了开发新型的燃烧技术、燃烧方式以及改善现有的燃烧设备外,添加催化剂也是一种可行的途径。国内外早已对催化剂的助燃性质进行过研究:徐谷衡等研究了燃煤催化着火的反应机理,指出碱金属盐催化煤着火的机理提高了煤挥发分的产量,改变了挥发物成分,碱金属盐在反应过程中充当了氧的活性载体^[2];公旭中等研究了煤质特性对 CeO_2 催化煤粉燃烧的影响^[3];李梅等研究了几种金属化合物对劣质无烟煤燃烧特性的影响,表明 BaCO_3 和 Fe_2O_3 的催化效果较为明显^[4]。

已有的研究表明,碱土金属、碱金属、过渡金属的氧化物及其盐类,如 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 CaO 、 NaCl 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Fe_2O_3 等化合物都对煤燃烧有着催化作用^[2-4]。因此,如果富含这些物质的工业废弃物对煤粉燃烧亦具有催化作用将不仅节能环保,而且廉价高效,

必然会有良好的工业应用前景。无烟煤由于其挥发分含量较低,着火温度较高,所以提高无烟煤的活性,降低无烟煤的着火温度是改善无烟煤燃烧的有效手段。为此,本文研究分析了7种工业废弃物对不同无烟煤着火温度的影响规律。

1 试验设计

本试验采用云贵无烟煤和福建无烟煤,其煤质分析数据见表1。试验所选取的7种工业废渣分别为:盐碱企业的3种盐泥,文中分别以盐泥1、盐泥2、盐泥3表示;有色金属冶炼行业的锌渣;首都钢铁集团公司(首钢)和莱芜钢铁集团有限公司(莱钢)炼钢所剩的转炉渣以及鞍山钢铁集团公司(鞍钢)炼铁所剩的高炉渣,文中分别用首钢渣、莱钢渣、鞍钢渣表示。试验前使用离心式磨煤机将煤粉和7种工业废渣磨细至粒径 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下,使其达到电厂用煤相似的粒度。

表1 试验煤种的煤质分析结果

| 项目 | $M_{\text{ad}}/\%$ | $A_{\text{ad}}/\%$ | $V_{\text{ad}}/\%$ | $\text{FC}_{\text{ad}}/\%$ | $C_{\text{ad}}/\%$ | $H_{\text{ad}}/\%$ | $N_{\text{ad}}/\%$ | $S_{\text{ad}}/\%$ | $O_{\text{ad}}/\%$ | $Q_{\text{net,ad}}/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ |
|-------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|
| 云贵无烟煤 | 1.80 | 34.5 | 7.11 | 56.59 | 56.98 | 2.1 | 0.95 | 3.15 | 0.52 | 22 033 |
| 福建无烟煤 | 2.18 | 13.93 | 3.73 | 80.16 | 80.10 | 2.0 | 0.58 | 0.34 | 0.87 | 27 628 |

试验中将7种工业废渣与煤粉按照0.2%,0.5%,1%,2%的质量比例均匀混合,采用瑞典 METTLER 851 型差热天平测量煤粉混合物的着火燃烧过程。为了保证混合比例的准确性,在热天平试验允许的条件下,将20 mg 试样放入坩埚内。天平的升温速度为 $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,空气流速为 $100\text{ mL}/\text{min}$,由室温逐渐升温至 $1\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$ 。数据经过计算机采集处理后,得到煤粉燃烧失重率(TG)和失重速率(DTG)随炉温变化的动态曲线^[5-6],继而可以得到煤粉混合物的着火温度。

煤粉的着火温度与外界加热、传热条件等试验条件有关^[7]。如图1所示,通过DTG曲线上的峰值点做X轴的垂线,其与TG曲线的明显失重段交于点B;过点B做TG曲线的切线,其与TG曲线初始段的水平延长线交于点C;由点C向下引垂线交X轴于点D,点D所对应的温度即定义为着火温度。

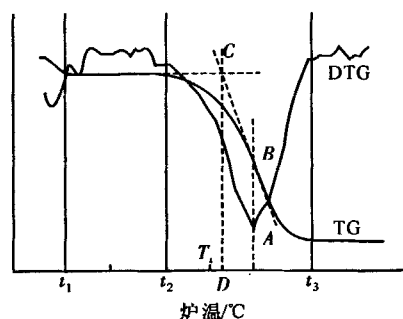


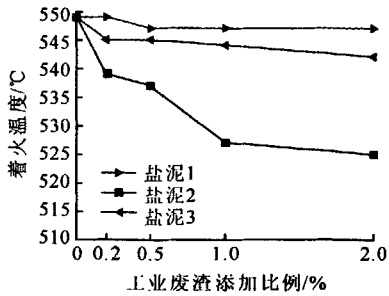
图1 煤样热天平 TG,DTG 曲线^[7]

从图1中的TG曲线可以看出,在未添加工业废渣时,原煤样在初始加热阶段,即炉温从室温升温到 t_1 左右,会有小幅度的失重,此过程主要为煤样外部的物理吸附水及内部的化学结晶水受热析出阶段。炉温从 t_1 升高到 t_2 的阶段,煤样的重量几乎不发生变化,煤样处于缓慢氧化反应阶段,没有发生剧烈的燃烧。当炉温达到 t_2 以后,煤样发生明显失重,此阶段即为着火燃烧阶段。

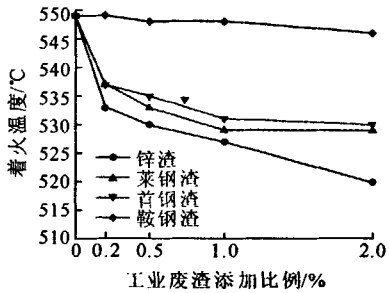
2 试验结果

为简洁起见,未给出本文热天平试验所得 TG 曲线和 DTG 曲线,而是直接给出了由热天平试验得到的着火温度。

图 2 和图 3 分别为随着工业废渣添加量的增多,2 种无烟煤着火温度的变化情况。

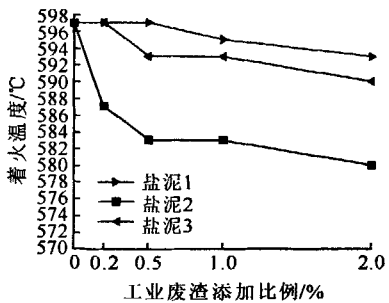


(a) 添加 3 种盐泥

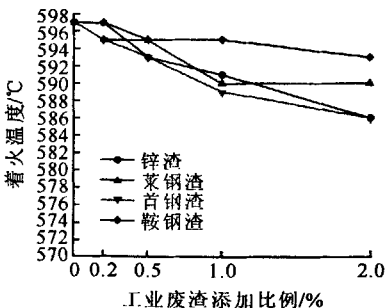


(b) 添加锌渣及 3 种钢渣

图 2 工业废渣添加量对云贵无烟煤着火温度的影响



(a) 添加 3 种盐泥



(b) 添加锌渣及 3 种钢渣

图 3 工业废渣添加量对福建无烟煤着火温度的影响

通过对云贵无烟煤和福建无烟煤的热天平试验发现:这 7 种工业废渣虽然都能降低 2 种无烟煤的着火温度,但效果不同。当云贵无烟煤中工业废渣添加比例为 0.2% 时,各工业废渣催化着火的优劣顺序为锌渣>莱钢渣=首钢渣>盐泥 2>盐泥 3,能分别使着火温度降低 16、12、12、10、4 °C,而盐泥 1 和鞍钢渣基本上没有催化效果。当福建无烟煤中工业废渣添加比例为 0.2% 时,盐泥 2、莱钢渣、首钢渣催化作用显著,能分别使着火温度降低 10、2、2 °C,而盐泥 3、锌渣、盐泥 1、鞍钢渣基本上没有明显的助燃效果。由图 2 和图 3 可见,随着工业废渣添加比例由 0.2% 增加为 2%,催化助燃效果都有不同程度的增加。当云贵无烟煤中工业废渣添加比例为 2% 时,各工业废渣催化着火的优劣顺序为锌渣>盐泥 2>莱钢渣>首钢渣>盐泥 3>鞍钢渣>盐泥 1,工业废渣能分别使着火温度降低 29、24、20、19、7、3、2 °C。随着工业废渣加入量的增加,不同工业废渣助燃效果增加的幅度不同,锌渣、盐泥 2、莱钢渣、首钢渣的助燃效果明显增加,能使云贵无烟煤着火温度继续降低,其中锌渣随着添加比例的增加能使原煤着火温度多降低 13 °C,助燃效果增幅最大。而鞍钢渣、盐泥 3、盐泥 1 随着添加比例的增加助燃效果没有明显增加。当福建无烟煤中工业废渣添加比例为 2% 时,各工业废渣催化着火的优劣顺序为盐泥 2>锌渣=首钢渣>盐泥 3=莱钢渣>鞍钢渣=盐泥 1,工业废渣能分别使着火温度降低 17、11、11、7、7、4、4 °C。比较工业废渣添加比例为 0.2% 和 2% 时福建无烟煤的着火温度可见,随着工业废渣加入比例的不断加,盐泥 2、盐泥 3、锌渣、首钢渣助燃效果明显增加,而盐泥 1、莱钢渣、首钢渣随着添加比例的增加助燃效果增加得并不明显。

通过 7 种工业废渣对 2 种不同无烟煤的催化效果对比可知,锌渣对云贵无烟煤有较好的助燃效果,当添加量为 2% 时,可以使着火温度降低 29 °C,较盐泥 2 的效果好,但是锌渣对福建无烟煤的助燃效果不如盐泥 2 好,这主要是由煤中所含物质的复杂性决定的。同时,这 7 种工业废渣对云贵无烟煤的助燃效果总体上要好于福建无烟煤;对于 2 种无烟煤的挥发分含量,工业废渣对挥发分较高的无烟煤催化效果较好,表明工业废渣能提高煤的挥发分析出速率,加速煤的着火燃烧。

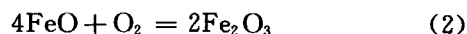
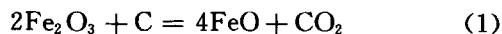
3 试验结果分析

催化剂的化学本质是在难以发生的化学反应体系中加入第3种物质,而这种物质在反应中改变了原有化学反应的进程,使原本难以发生的化学反应变得容易,提高了反应物的反应能力。燃煤催化剂的催化机理是加快了挥发分析出的速率,加速了氧气向碳表面的扩散,从而加快了煤炭的着火燃烧,提高了煤的活性,降低了煤粉的着火温度。

盐泥中具有催化作用的主要物质为碱金属以及碱土金属化合物。3种盐泥的XRD粉末衍射分析结果表明^[8]:盐泥2中NaCl含量约为20%,其余主要为CaCO₃;盐泥3中NaCl含量约为6%,CaCO₃含量约为55%;盐泥1中NaCl含量极少,CaCO₃含量约为53%,其余主要为CaSO₄,而CaSO₄几乎没有助燃作用。比较3种盐泥的成分可知,盐泥2比盐泥1和盐泥3含有更多的NaCl和CaCO₃。煤中加入了碱金属化合物和碱土金属碳酸盐后,由于添加剂的作用,使煤中大分子的物质化学键发生断裂,生成分子量较小的物质,从而使较难反应的化学过程变得较为容易。比如加入碱金属化合物后,加快了煤本身的裂解反应,使碳环或碳链断裂,生成了较多低分子量的碳氢化合物。这些反应明显减少了焦油等高分子量物质的含量,增加了低分子量的烃类含量。有研究表明^[2,9],加盐类的煤热解产物中H₂的浓度明显增高。所以,碱金属碳酸盐作为催化剂加快了煤挥发分析出的速度,改变了煤挥发分的组成,使难反应的大分子量物质分解为更容易反应的小分子量物质,提高了煤挥发分的产量,从而缩短了煤的着火时间,降低了煤粉的着火温度。因为盐泥2含有的碱金属碳酸盐较盐泥1和盐泥3多,所以盐泥2更容易加速小分子量物质的生成,使煤挥发分较多较快地析出,进而较为明显地降低煤粉的着火温度,体现出较好的助燃效果。

钢渣中具有催化作用的主要物质为碱土金属和过渡金属氧化物。3种钢渣的XRD粉末衍射分析结果表明:首钢渣中Fe₂O₃含量约为21%,Fe₃O₄含量约为16%,CaO含量约为47%;莱钢渣中CaO含量约为51%,Al₂O₃含量约为29%,Fe₂O₃含量约为15%,MgO含量约为1%;鞍钢渣中CaO含量约为42%,Al₂O₃含量约为11%,MgO含量约为8%。比较3种钢渣的成分可知,首钢和莱钢转炉渣中所含的过渡金属氧化物和碱土金属氧化物比鞍钢高炉渣多,而过渡

金属氧化物和碱土金属氧化物在反应中能够充当反应中间体,首先高价金属氧化物被碳还原成金属或者低价的金属氧化物,然后吸附氧气,继而和氧气反应,被氧气氧化成高价的金属氧化物,之后碳再次将高价金属氧化物还原为低价金属氧化物或金属。这样,金属物质一直处于氧化和还原的循环过程中,在高价态和低价态2种状态中往复转变。以Fe₂O₃为例,可以发生如下反应:



氧气通过和金属物质的反应源源不断地向碳表面输送,所以金属氧化物在煤与氧气的反应中充当了氧的载体,促进了氧气向碳表面的扩散。从这3种钢渣的成分分析结果可知,首钢和莱钢渣所含的有助燃作用的金属成分较多,从而使氧原子通过金属氧化物更容易向碳原子传递,加快了氧气扩散的速度,减少了反应所需的活化能,使反应更容易发生,故降低了着火温度^[2,9-10],这也是首钢和莱钢渣对煤的助燃效果比鞍钢渣好的原因。

锌渣中过渡金属氧化物含量丰富,锌渣的XRD粉末衍射分析结果表明:Fe₂O₃含量约为30%,Fe₃O₄含量约为38%,ZnO含量约为15%,ZnS含量约为6%,其余物质主要为CaSO₄。由于锌渣含有丰富的金属氧化物,其提高了煤的活性,加快了反应速度,降低了煤的着火温度,所以锌渣对煤燃烧有着较好的催化作用。

4 工业废渣混合后的催化作用

为研究工业废渣混合后对无烟煤的助燃效果,将几种工业废渣按照一定的比例混合配置成新的催化剂,并与2种无烟煤分别按0.2%,0.5%,1%,2%的比例进行混合,试验工况与添加单种工业废渣时相同,试验结果见图4。

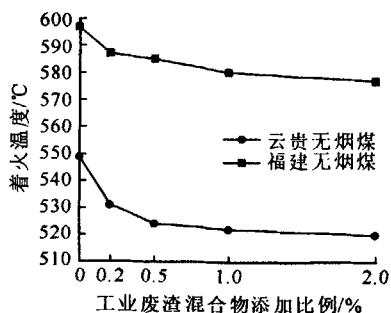


图4 工业废渣混合物添加量对无烟煤着火温度的影响

从图4可以看出,混合后的工业废渣助燃效果好于单独的工业废渣,当混合后的工业废渣添加量为2%时,能使云贵无烟煤的着火温度降低29℃,能使福建无烟煤的着火温度降低20℃。分析认为,混合后的工业废渣成分更为复杂,在煤粉燃烧过程中各种工业废渣催化剂可以以不同的方式发挥助燃作用,以多种方式促进煤粉的着火燃烧,进一步改善原煤的着火特性。碱金属盐类能够改变煤挥发分析出的组分和加快煤挥发分析出的速度,增加煤挥发分中小分子物质的数量;金属氧化物在煤粉燃烧中充当氧的载体,促进氧气向煤粉表面扩散,使碳与氧气接触变得更为容易。因此,多种工业废渣的催化效果强于单独工业废渣的催化效果。

5 结 论

试验所用的7种工业废渣对降低燃煤着火温度都有一定的促进作用,并且随添加比例的增加其助燃作用增强,其中盐泥2、首钢渣、莱钢渣和锌渣的助燃作用明显强于盐泥1、盐泥3和鞍钢渣。工业废渣能够助燃的原因是其本身含有较多有助燃作用的碱金属、碱土金属的氧化物及其盐类。碱金属盐能加快煤挥发分析出的速度,改变煤挥发分的组成,缩短煤着火时间。金属氧化物在反应中充当氧气的载体,加速氧气向碳表面的扩散,减少了化学反应所需的活化能,从而可降低煤粉的着火温度。将几种工业废渣按一定比例混合进行试验研究,发现工业废渣混合物的助燃效果

好于单独的工业废渣。本文试验结果可为新型廉价燃煤催化剂的选择和制备提供依据。

[参 考 文 献]

- [1] 郑方能. 中国洁净煤技术的研究、开发与示范[J]. 中国科技产业, 2006, 6(8): 20 - 22.
- [2] 徐谷衡, 蒋君衍, 张鹤声. 煤催化着火机理[J]. 同济大学学报, 1993, 21(3): 415 - 420.
- [3] 公旭中, 郭占成, 王志. 煤质特性对 CeO_2 催化煤粉燃烧的影响[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(1): 29 - 34.
- [4] 李梅, 焦向炜. 几种金属化合物对劣质无烟煤燃烧特性的影响[J]. 煤炭转化, 2008, 31(4): 95 - 97.
- [5] 张红霞, 杨石. 生物质秸秆与煤混合的反应动力学研究[J]. 电站系统工程, 2010, 26(1): 13 - 15.
- [6] HE Tian - cai, et al. Study of Methanol - to - Gasoline Process for Production of Gasoline from Coal[J]. Journal of Coal Science & Engineering (China), 2009, 15(1): 104 - 107.
- [7] 马爱玲, 谌伦建, 黄光许, 等. 生物质与煤混烧燃烧特性研究[J]. 煤炭转化, 2010(1): 55 - 60.
- [8] Jun Cheng, Junhu Zhou, Jianzhong Liu, et al. Physico-chemical Characterizations and Desulfurization Properties in Coal Combustion of Three Calcium and Sodium Industrial Wastes[J]. Energy & Fuels, 2009, 23: 2506 - 2516.
- [9] 徐万仁, 杜鹤桂. 催化剂对煤粉燃烧特性的影响[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(3): 272 - 277.
- [10] 谭志诚, 王树东, 李莉, 等. 热重法研究煤燃烧添加剂的催化助燃效果及作用机理[J]. 催化学报, 1999, 20(3): 263 - 266.

(上接第24页)

[参 考 文 献]

- [1] 国家发展和改革委员会. 核电中长期发展规划(2005~2020年)[R]. 2007.
- [2] 郭民臣, 魏楠. 电厂热力系统矩阵热平衡方程式及其应用[J]. 动力工程, 2002, 22(2): 1733 - 1738.
- [3] 李运泽, 严俊杰, 林万超, 等. 压水堆核电机组二回路的矩阵分析法[J]. 热力发电, 2000(4): 26 - 28, 44.
- [4] 严俊杰, 李运泽, 林万超. 压水堆机组二回路经济性定量分析理论的研究[J]. 中国电机工程学报, 2000, 20(5): 5 - 8.
- [5] 冉鹏, 张树芳. 压水堆核电机组二回路热力系统热经济性的矩阵分析方法[J]. 核动力工程, 2008, 29(2): 74 - 77, 84.
- [6] 刘强, 杨玲, 辛洪祥, 等. 压水堆核电机组二回路矩阵分析法[J]. 热能动力工程, 2009, 24(3): 391 - 394.
- [7] 薛汉俊. 核能动力装置[M]. 北京: 原子能出版社, 1990.

热能基础研究

Vol. 40 No. 8
2011