Study on the influence of additives containing separate elements of Na, Fe, Al, Ca to coal combustion efficiency applied on coal samples of thermal power plant

Nguyễn Thị Thục Phương, Hoàng Văn Đức, Nguyễn Tuấn Anh

Email: thucphuong82@gmail.com

Abstract: In order to solve the problem of using efficiently of coal source, adding additives in coal combustion process gets much attention due to many advantages: additives enhance transferring oxygen to the carbon surface, leading to the reactions happen faster; using additives is easy to implement, flexible, takes no time to stop the furnace, ensuring continuous operation of the plant ... Some studies around the world have shown the catalytic mechanism of the additive elements: Na, Fe, Al, Ca. In this study, the effect of additives containing separate elements of Na, Fe, Al, Ca to coal combustion efficiency applied on Vietnam anthracite coal sample of coal-fired thermal power plant was shown, compared, evaluated focusing on criteria of reducing the ignition temperature, based on the results of thermal analysis method.

Keywords: *Coal combustion additives, Vietnam anthracite coal, thermal analysis, ignition temperature of coal, additives for coal-fired thermal power plants ....*

Nghiên cứu ảnh hưởng của các phụ gia chứa các nguyên tố riêng rẽ Na, Fe, Al, Ca đến hiệu quả đốt than áp dụng trên mẫu than của nhà máy nhiệt điện

Nguyễn Thị Thục Phương, Hoàng Văn Đức, Nguyễn Tuấn Anh

Email: thucphuong82@gmail.com

Tóm tắt: Để giải quyết vấn đề sử dụng hiệu quả nguồn nhiên liệu than đá, việc sử dụng phụ gia trong quá trình đốt than đang rất được quan tâm do nhiều ưu điểm: các chất phụ gia làm tăng cường quá trình chuyển oxy đến bề mặt cacbon, giúp cho phản ứng xảy ra nhanh hơn; biện pháp sử dụng phụ gia dễ thực hiện, linh hoạt, không mất thời gian dừng lò, đảm bảo tính vận hành liên tục của nhà máy… Một số nghiên cứu trên thế giới đã chỉ ra cơ chế xúc tác của các phụ gia chứa các nguyên tố Na, Fe, Al, Ca. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của các phụ gia chứa các nguyên tố riêng rẽ Na, Fe, Al, Ca đến hiệu quả đốt than áp dụng trên mẫu than antraxit Việt nam của nhà máy nhiệt điện đốt than đã được chỉ ra, so sánh, đánh giá trên tiêu chí giảm nhiệt độ bắt cháy dựa trên kết quả của phép phân tích nhiệt.

Từ khóa: *Phụ gia đốt than, than antraxit Việt Nam, phân tích nhiệt, nhiệt độ bắt cháy của than, phụ gia cho nhà máy nhiệt điện đốt than ….*

I. Mở đầu

Than đá là nguồn nguyên liệu hóa thạch từ nhiều thế kỉ trước đã được sử dụng nhiều trong sản xuất và đời sống. Hiện nay, nhu cầu than đá chủ yếu tập trung vào ứng dụng làm nhiên liệu cho nhà máy nhiệt điện, ngành luyện kim, hóa chất...vv. Mặc dù bộc lộ nhiều hạn chế về phát thải khí gây hại, các tiêu chí về môi trường ngày càng cao và công suất khai thác than ngày càng lớn, những năng lượng hóa thạch như than đá và dầu mỏ vẫn là nguồn nguyên liệu chính trong công nghiệp thế giới hiện nay và 30 năm tới, đặc biệt tại các quốc gia đang phát triển do tính phổ biến, sẵn có, dồi dào, giá thành rẻ.

Tuy nhiên, hiện nay nguồn nhiên liệu hóa thạch than cũng đang dần cạn kiệt, đẩy giá thành than trên thị trường thế giới ngày càng tăng cao. Để tăng cường hiệu quả sử dụng than đá, giải pháp về cải tiến công nghệ đã và đang được tiến hành liên tục nhưng hiệu quả trong việc tiết kiệm than tiêu thụ và giảm phát thải gây ô nhiễm chưa thực sự cao. Việc sử dụng phụ gia cho quá trình đốt than được quan tâm nhiều do ưu điểm linh hoạt, dễ thực hiện, không tốn thời gian dừng lò, đảm bảo tính vận hành liên tục của nhà máy. Các chất phụ gia làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng, giúp cho phản ứng xảy ra nhanh hơn hay xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn. Điều này tạo ra phản ứng cháy kiệt hơn, đốt than kiệt hơn, giảm lượng tro xỉ và khí phát thải của quá trình đốt.

Nhiều nghiên cứu về xúc tác cho quá trình đốt than đã được tiến hành. Trong những nghiên cứu này, các chất xúc tác cho quá trình đốt than được sử dụng phổ biến nhất bao gồm các oxit kim loại (ví dụ: MnO_2, CaO, CeO2, Fe_2O_3, CuO và ZnO) [1–5] và các muối kim loại kiềm (ví dụ: $NaNO_3$, $NaClO_4$, KNO_3, $KClO_3$ và K_2CO_3) [6–8], tất cả đều là các chất hóa học đắt tiền, có độ tinh khiết cao.

Trong một nghiên cứu khác, Jun Cheng và các đồng nghiệp [12] cũng chứng minh cơ chế xúc tác chuỗi của quá trình đốt cháy than bằng chất xúc tác hỗn hợp Na - Fe - Ca từ các chất thải công nghiệp và đưa ra các công thức phối trộn khác nhau và ảnh hưởng xúc tác của chúng đối với quá trình đốt than antraxit Trung Quốc. Trong cơ chế này, nguyên tử oxy được vận chuyển dựa trên thứ tự của hoạt động kim loại xúc tác từ Na đến Fe đến Ca với cacbon.

Trong quá trình đốt than có sử dụng chất xúc tác, sự oxi hóa xúc tác được xem là một trong những cơ chế chiếm ưu thế. Các chất xúc tác này có thể thúc đẩy quá trình đốt than là do nhiều oxit được tạo ra trong suốt quá trình phân hủy oxi hóa các oxit kim loại hoặc các vật liệu khác, và các oxit này có khả năng hấp thụ mạnh nguyên tố oxy trên bề mặt. Trong quá trình đốt than, các oxit này được sử dụng như là các tác nhân mang oxi hoạt hóa. Các phản ứng chính diễn ra khi sử dụng xúc tác có chứa nguyên tố Na, Ca, Fe và Al như sau [11, 12]:

Với xúc tác chứa Na (chủ yếu ở dạng NaCl):

$$2NaCl + O_2 \rightarrow Na_2O_2 + 2Cl;$$

$$2Na_2O_2 + C \rightarrow 2Na_2O + CO_2;$$

$$2Na_2O + O_2 \rightarrow 2Na_2O_2$$

Với xúc tác chứa Ca (chủ yếu ở dạng $CaCO_3$ hoặc $Ca(OH)_2$):

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O;$$

$$2CaO + O_2 \rightarrow 2CaO_2;$$

$$2CaO_2 + C \rightarrow 2CaO + CO_2$$

Với xúc tác chứa Fe (chủ yếu ở dạng oxit hoặc muối Fe(III)):

$$2Fe_2O_3 + C \rightarrow 4FeO + CO_2;$$

$$4FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$$

$$2Fe + O_2 \rightarrow 2FeO;$$

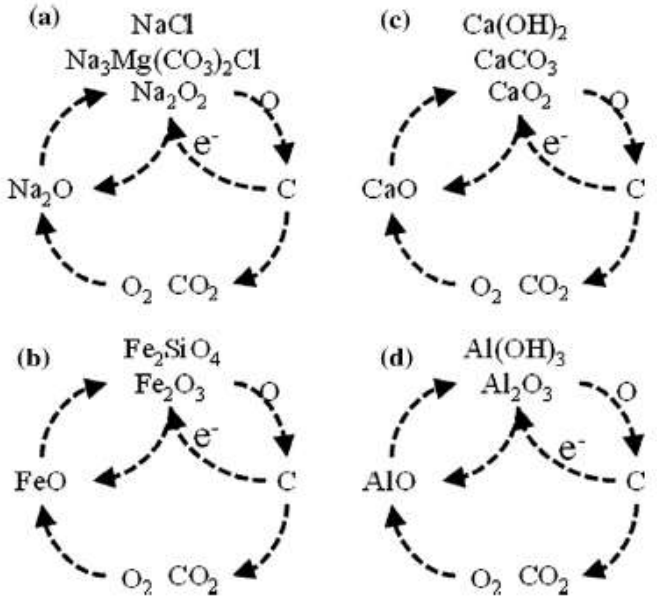
$$2FeO + C \rightarrow 2Fe + CO_2$$

Với xúc tác chứa Al:

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O;$$

$$2Al_2O_3 + C \rightarrow 4AlO + CO_2;$$

$$4AlO + O_2 \rightarrow 2Al_2O_3.$$



Hình 1. Cơ chế phản ứng xúc tác của chất xúc tác chứa Na, Fe, Ca, Al trong quá trình đốt than [11,12].

Tuy trên thế giới có rất nhiều nhà cung cấp phụ gia sử dụng cho các nhà máy nhiệt điện đốt than, nhưng do than sử dụng tại mỗi quốc gia lại có những đặc tính đặc thù khác nhau về thành phần hóa học, hàm lượng chất bốc, nhiệt lượng cháy… nên hiệu quả thực tế của các phụ gia có thể không được như mong đợi. Trong nghiên cứu này, hiệu quả tăng cường quá trình đốt than được đánh giá trên tiêu chí giảm nhiệt độ bắt cháy đã được nghiên cứu, áp dụng trên đối tượng than antraxit Việt Nam.

II. Thực nghiệm

1. Hóa chất và vật liệu

Đối tượng của nghiên cứu này là than antraxit cám 4 Việt Nam.

Các mẫu than antraxit không bổ sung phụ gia và các mẫu than antraxit lần lượt được bổ sung 5% (về khối lượng) các chất NaCl, $CaCl_2$, Fe_2O_3 và Al_2O_3 (tiêu chuẩn hóa chất tinh khiết phân tích) được đánh số lần lượt là các mẫu M1, M2, M3, M4 và M5.

2. Tiến trình thí nghiệm

- Than nguyên liệu và phụ gia được nghiền và cho qua bộ rây tiêu chuẩn tới kích thước hạt khoảng 0,015 – 0,1 mm.
- Mẫu bột than được trộn với mẫu bột phụ gia theo các tỉ lệ phối trộn đã được xác định trước.
- Mẫu hỗn hợp than và phụ gia sau trộn được thêm nước để chuyển sang dạng bùn nhão, sau đó mẫu bùn nhão được sấy và nghiền tới kích thước hạt khoảng 0,015 – 0,08 mm.
- Mẫu bột mịn được mang đi phân tích nhiệt. Mẫu than được đặt trong chén nung gốm nhôm và được đốt cháy trong điều kiện môi trường không khí tiêu chuẩn (lưu lượng không khí vào khoảng 10-50 mL/phút) với tốc độ gia nhiệt ổn định (khoảng 10 oC/phút) từ nhiệt độ phòng tới 900oC.
- Trọng lượng của mẫu được kiểm soát liên tục theo sự thay đổi của nhiệt độ.
- Dựa trên kết quả phân tích nhiệt, xác định nhiệt độ bắt cháy của than theo cách thức được trình bày dưới đây.

- **Cách xác định nhiệt độ bắt cháy của than:**

- Nhiệt độ bắt cháy của than là nhiệt độ tại đó than bắt đầu bốc cháy khi bị gia nhiệt với một tỉ lệ tăng nhiệt nhất định trong điều kiện có mặt chất oxi hóa. Cách xác định nhiệt độ bắt cháy của than được thể hiện như trong Hình 4 [11,12].

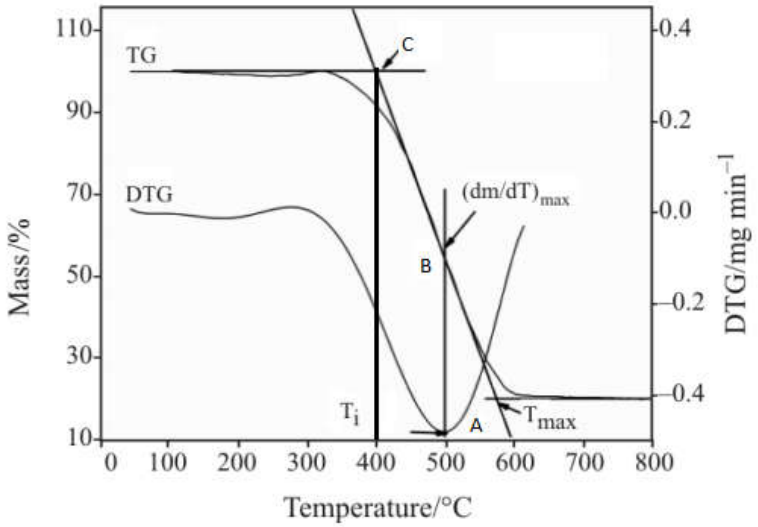
- Nhiệt độ bắt cháy của than được xác định lần lượt qua các bước như sau:

Đầu tiên, vẽ một đường thẳng đứng đi qua đỉnh A của đường cong DTG. Đường này cắt đường cong TG tại điểm B.

Vẽ một đường tiếp tuyến với đường cong TG tại điểm B.

Vẽ đường nằm ngang đi qua điểm bắt đầu mất khối lượng của đường cong TG. Đường nằm ngang này cắt đường tiếp tuyến tại điểm C.

Từ điểm C, vẽ một đường thẳng đứng. Đường này cắt trục hoành tại điểm Ti. Nhiệt độ Ti chính là nhiệt độ bắt cháy của than.

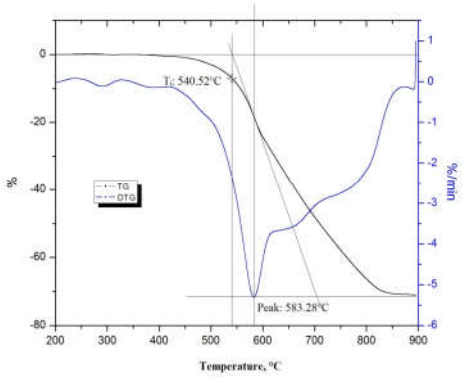


Hình 2. Cách xác định nhiệt độ bắt cháy Ti của than [11,12]

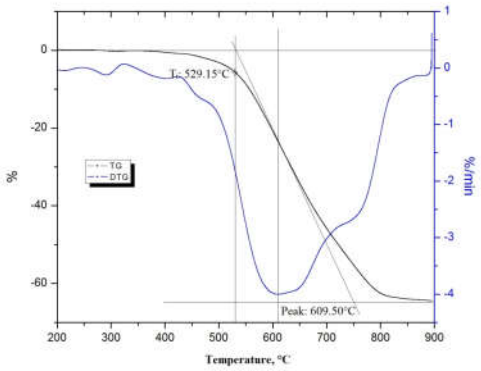
3. Phương pháp phân tích

- Phân tích nhiệt (TG, DSC, DTA...)

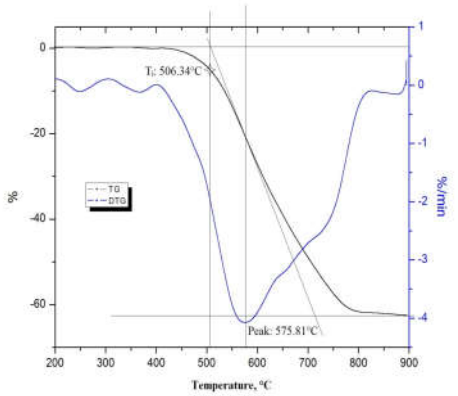
III. Kết quả và thảo luận



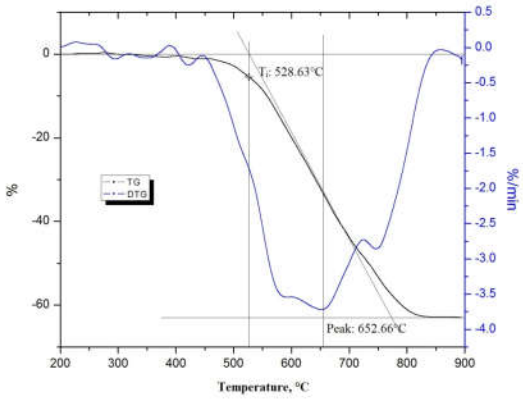
Hình 3. Đồ thị xác định nhiệt độ bắt cháy mẫu M1



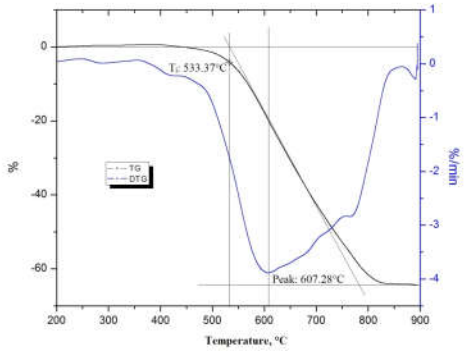
Hình 4. Đồ thị xác định nhiệt độ bắt cháy mẫu M2



Hình 5. Đồ thị xác định nhiệt độ bắt cháy mẫu M3



Hình 6. Đồ thị xác định nhiệt độ bắt cháy mẫu M4



Hình 7. Đồ thị xác định nhiệt độ bắt cháy mẫu M5

Bảng 1. Tổng hợp nhiệt độ bắt cháy của các mẫu than có và không có phụ gia

Mẫu	Thành phần	Nhiệt độ bắt cháy (Ti), °C
M1	Antraxit	540,52
M2	Antraxit + 5% NaCl	529,15
M3	Antraxit + 5% CaCl2	506,34
M4	Antraxit + 5% Fe2O3	528,63
M5	Antraxit + 5% Al2O3	533,37

Từ kết quả phân tích nhiệt, có thể thấy rằng khi chưa sử dụng phụ gia, nhiệt độ bắt cháy của than antraxit là cao nhất (540,52 ^{o}C). Khi sử dụng các phụ gia có chứa lần lượt các nguyên tố Al, Na, Fe và Ca dưới dạng các muối và oxit, nhiệt độ bắt cháy của than giảm dần. Sự giảm nhiệt độ bắt cháy rõ nhất xảy ra trong trường hợp sử dụng phụ gia 5% $CaCl_2$ (giảm

còn 506,34 ^{o}C) và giảm ít nhất trong trường hợp sử dụng phụ gia 5% Al_2O_3 (giảm còn 533,37 ^{o}C). Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đó khi nói rằng Al có tác dụng kém trong việc tăng cường hiệu quả đốt than antraxit.

IV. Kết luận

Từ nghiên cứu về sự thay đổi nhiệt độ bắt cháy của than khi có và không có sử dụng các phụ gia chứa các nguyên tố Na (dưới dạng NaCl), Ca (dưới dạng $CaCl_2$), Al (dưới dạng Al_2O_3) và Fe (dưới dạng Fe_2O_3), có thể thấy rằng khi sử dụng thêm phụ gia, nhiệt độ bắt cháy của than antraxit giảm. Sự giảm nhiệt độ bắt cháy rõ nhất xảy ra trong trường hợp sử dụng phụ gia 5% $CaCl_2$ và giảm ít nhất trong trường hợp sử dụng phụ gia 5% Al_2O_3. Các nghiên cứu sâu hơn về việc sử dụng phụ gia đa nguyên tố Na-Ca-Fe-Al và ảnh hưởng của các phụ gia đơn và đa nguyên tố đến tăng cường hiệu quả đốt than trên tiêu chí tăng độ cháy kiệt rất cần được tiến hành để có cái nhìn toàn diện hơn về ảnh hưởng việc thêm phụ gia tới quá trình đốt than antraxit Việt Nam.

Tài liệu tham khảo:

[1] Zou C, Wen L, Zhang S, Bai C, Yin G. Evaluation of catalytic combustion of pulverized coal for use in pulverized coal injection (PCI) and its influence on properties of unburnt chars. Fuel Process Technol 2014;119:136–45.

[2] Li XG, Ma BG, Xu L, Luo ZT, Wang K. Catalytic effect of metallic oxides on combustion behavior of high ash coal. Energ Fuel 2007;21:2669–72.

[3] Gong X, Guo Z, Wang Z. Reactivity of pulverized coals during combustion catalyzed by CeO2, and Fe2O3. Combust Flame 2010;157:351–6.

[4] Gong X, Guo Z, Wang Z. Variation on anthracite combustion efficiency with CeO2, and Fe2O3, addition by Differential Thermal Analysis (DTA). Energy 2010;35:506–11.

[5] Yin K, Zhou YM, Yao QZ, Fang C, Zhang ZW. Thermogravimetric analysis of the catalytic effect of metallic compounds on the combustion behaviors of coals. React Kinet Mech Cat 2012;106:369–77.

[6] He XM, Qin J, Liu RZ, Hu ZJ, Wang JG, Huang CJ, et al. Catalytic combustion of inferior coal in the cement industry by thermogravimetric analysis. Energy Source Part A 2013;35:1233–40.

[7] Kim YK, Hao LF, Park JI, Jin M, Mochida I, Yoon SH. Catalytic activity and activation mechanism of potassium carbonate supported on perovskite oxide for coal char combustion. Fuel 2012;94:516–22.

[8] Fangxian L, Shizong L, Youzhi C. Thermal analysis study of the effect of coalburning additives on the combustion of coals. J Therm Anal Calorim 2009;95:633–8.

[9] Wu F, Wang SJ, Zhang G, Zhu P, Wang ZY, Chen ST, et al. Influence of steel industrial wastes on burnout rate and NOx, release during the pulverized coal catalytic combustion. J Energ Inst 2014;87:134–9.

[10] Wang SJ, Wu F, Zhang G, Zhu P, Wang ZY, Huang CJ, et al. Research on the combustion

characteristics of anthracite and blended coal with composite catalysts. J Energ Inst 2014;87:96–101.

[11] Jun Cheng , Fan Zhou, Xiaoxu Xuan, Jianzhong Liu, Junhu Zhou, Kefa Cen, Comparison of the catalytic effects of eight industrial wastes rich in Na, Fe, Ca and Al on anthracite coal combustion, 2017, Fuel 2017, pp. 398–402.

[12] Jun Cheng , Fan Zhou, Xiaoxu Xuan, Jianzhong Liu, Junhu Zhou, Kefa Cen, Cascade chain catalysis of coal combustion by Na–Fe–Ca composite promoters from industrial wastes, 2016, Fuel 181, pp. 820–826

[13] T. Mendiara, Behaviour of a bauxite waste material as oxygen carrier in a 500Wth CLC unit with coal. International Journal of Greenhouse Gas Control (2013) Vol. 17, pp. 170-182.

[14] Liangyong Chen, Yi Zhang, Fang Liu, and Kunlei Liu*, Development of a Cost-Effective Oxygen Carrier from Red Mud for Coal-Fueled Chemical-Looping Combustion, 2015, Journal Energy & Fuels, Vol. 29, Issue 1, Pages 305-313.