

文章编号 : 0253-2409(2006)02-0151-09

循环流化床燃煤过程 NO、N₂O 和 SO₂ 的排放行为研究

谢建军^{1,2}, 杨学民¹, 张磊^{1,2}, 丁同利^{1,2}, 姚建中¹, 宋文立¹, 林伟刚¹, 郭汉杰³

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;
3. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 在 30 kW 循环流化床装置上进行了中国西部三种煤的燃烧实验, 考查了燃烧温度、空气分级、空气过剩系数、固体颗粒循环料率和煤种等因素对 NO、N₂O、SO₂ 污染物排放的影响。结果表明, 强化空气分级可显著降低高挥发分煤种 NO 的生成量, 但对 N₂O 影响不大, 增加空气过剩系数同时增加了 NO 与 N₂O 的排放, 增加固体循环料率显著降低 NO 生成量, 但 N₂O 排放略有增加, 高阶煤燃烧生成较多 N₂O, 低阶煤生成较多 NO。燃烧温度 1 120 K、过剩空气系数 1.25 下约 85% 燃料中 N 转化为 N₂。实验范围内改变操作参数不影响 SO₂ 与 CO 排放量。

关键词: 煤; 燃烧; 循环流化床; NO; N₂O; SO₂; 排放

中图分类号: TQ531 文献标识码: A

Behavior of NO, N₂O and SO₂ emissions during coal combustion in a circulating fluidized bed combustor

XIE Jian-jun^{1,2}, YANG Xue-min¹, ZHANG Lei^{1,2}, DING Tong-li^{1,2}, YAO Jian-zhong¹,
SONG Wen-li¹, LIN Wei-gang¹, GUO Han-jie³

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. School of Metallurgical and Ecological Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Emissions of NO, N₂O and SO₂ during coal combustion in a 30 kW scale circulating fluidized bed (CFB) combustor were experimentally investigated. Three kinds of coals from western China were tested. The CFB combustor consists of a riser and a downer. The riser was designed as the coal combustor and the downer was used for the solid material circulation. The influence of combustion temperature, excess air number, air staging and coal rank on the emissions of NO, N₂O and SO₂ were studied and discussed. The experimental results show that increasing the combustion temperature can result in an increase of NO and a decrease of N₂O in the flue gas. Air staging can decrease the NO emission significantly, but no obvious changing of N₂O emission is found during the combustion of coal with high volatile content. Increasing the excess air number can lead to an increase of NO and N₂O emission. A large decrease of NO emission and a slight increase of N₂O emission can be observed when increasing the char concentration in the riser. About 85% percent of fuel-N is converted to N₂ for the combustion tests performed at 1 120 K and with the excess air number of 1.25. However, no obvious variation is observed for SO₂ and CO emission with changing the CFB operation parameters, such as excess air and air staging.

Key words: coal; combustion; circulating fluidized bed; NO; N₂O; SO₂; emissions

循环流化床(CFB)煤燃烧产生的氮氧化物主要为 NO_x 和 N₂O。NO_x 是导致酸雨、水体富营养化和光化学烟雾的主要成因, N₂O 俗称笑气, 是一种温室气体, 能消耗平流层中的臭氧造成臭氧空洞。NO_x 和 N₂O 的生成量与 CFB 操作参数和煤的特性有关, 其中温度、空气过剩系数、空气分级、石灰石种类和加入量、煤种等对 NO_x 和 N₂O 排放均有显著的影响。提

高燃烧温度导致 NO 生成量增加, N₂O 生成量逐渐减少^[1~4], 但 N₂O 排放量在燃烧温度大于 1 223 K^[5,6]时才大幅度降低。由于 CFB 燃烧温度较低, 煤燃烧生成的 N₂O(体积分数 $\varphi = 20 \times 10^{-6} \sim 250 \times 10^{-6}$), 明显大于传统的燃烧锅炉生成的 N₂O(体积分数 $\varphi = 0 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$)^[7,8]。文献[9,10]研究表明, 增加空气过剩系数可使烟气中 NO 和 N₂O 生成量同时增

收稿日期: 2005-09-14; 修回日期: 2005-12-31。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(90210034), 国家自然科学基金(50576101), 国家自然科学基金委创新研究群体基金(20221603)。

联系作者: 杨学民, Tel: 010-62572591, E-mail: yangxm71@home.ipe.ac.cn。

作者简介: 谢建军(1976-), 男, 湖南石门人, 博士研究生, 化学工程专业。

加。空气分级能显著减少 NO 的排放,但对 N₂O 排放的影响还未取得共识。Amand 等^[11]发现,空气分级对 N₂O 排放并没有显著的影响;Bonn 等^[12]认为,空气分级作用和燃烧温度有关,当温度低于 1123 K 时,强化空气分级能降低 N₂O 的排放,随着温度增加影响效果会慢慢消失;Lyngfelt 等^[13]和 de Diego 等^[14]的研究表明,空气分级有利于降低 N₂O 的排放,而 Lu 等^[15]在增压循环流化床燃烧实验中发现空气分级使得 N₂O 排放量上升。

CFB 燃烧过程中的氮氧化物主要来自挥发分和半焦中 N 的均相和非均相氧化反应^[2,3,16~18],并受床内 O₂ 体积分数、自由基(H·、O·、OH·)、半焦表面性质和循环飞灰^[19]等因素的影响。研究表明^[8,16],通过调整 CFB 操作条件和燃烧状况难以达到同时降低 NO 和 N₂O 排放的目的。

为探明 CFB 煤燃烧过程中的氮氧化物排放行为,本文在 30 kW CFB 装置上研究了温度、空气过剩系数、空气分级、煤种、粒径等因素对氮氧化物排放行为的影响,并对氮氧化物生成和分解反应进行了定性分析,可望为 CFB 煤解耦燃烧实验和机理研究提供参照依据。

1 实验部分

1.1 煤和床料 本研究采用中国西部的三种煤进行 CFB 燃烧实验。煤样的工业分析和元素分析见表 1。煤均粉碎为 0.154 mm~0.600 mm,实验前在 383 K 烘箱中干燥 4 h 以上备用。粒径 0.224 mm~0.280 mm 的石英砂为 CFB 热载体,实验时 5 kg 石英砂一次性加入。

表 1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Properties of coal samples

Coal	Proximate analysis ^a / %			Ultimate analysis ^a / %				
	V	A	FC ^b	C	H	N	S	O ^b
A	36.2	5.5	58.3	72.4	4.6	1.3	0.5	15.7
B	30.7	18.4	50.9	65.8	4.2	1.2	1.6	8.8
C	26.4	13.1	60.5	73.0	3.7	1.2	0.6	8.4

note : a , based on dry basis ; b , by difference

1.2 实验装置 不锈钢制造的 CFB 燃烧反应装置见图 1。装置总高 12 m,主要包括提升管(φ 86 mm × 6 630 mm)、下行床(φ 39 mm × 3 000 mm)、加料器、控温仪、烟气成分分析系统和数据采集系统六部分。下行床自上而下依次有旋风分离器、热载体料仓、蝶阀、快速混合器、返料 U 阀。加煤量由螺旋给料机的调速电机控制,最大加煤量 10 kg/h。煤料由

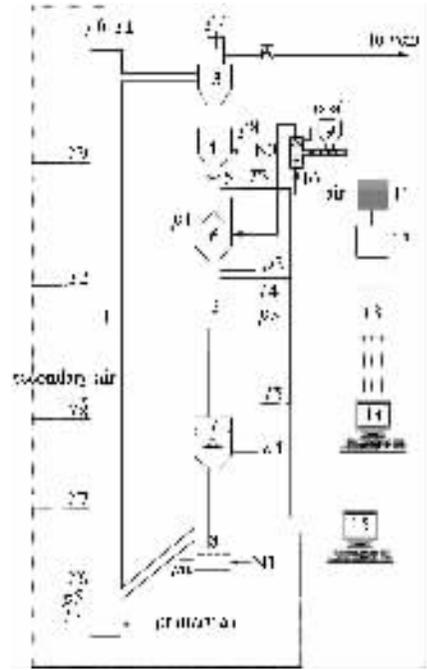


图 1 30 kW 燃煤循环流化床装置示意图

Figure 1 Schematic illustration of CFB combustor

1—combustor (riser); 2—downer; 3—cyclone; 4—particles storage hopper; 5—butterfly valve; 6—solid-solid mixer; 7—gas-solid separator; 8—U-type valve; 9—screw feeder; 10—pneumatic feeder; 11—filter; 12—water trap; 13—gas analyzer; 14—gas concentration acquisition station; 15—temperature acquisition station

表 2 操作参数和烟气分析

Table 2 CFB operating conditions during coal combustion and flue gas analysis

Item	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
Coal	A	B	C	C
Coal feeding rate q_m / kg·h ⁻¹	2.85	3.15	2.55	2.55
Butterfly valve opening (-)	17	17	17	12
Q_1 / Nm ³ ·h ⁻¹	23.6	21.7	19.2	21.4
Q_2 / Nm ³ ·h ⁻¹	0.0	5.4	5.3	5.3
T1 / K	1 118	1 121	1 088	1 116
T2 / K	1 153	1 144	1 120	1 132
T6 / K	1 112	1 070	1 036	928
T7 / K	1 145	1 117	1 080	1 029
T8 / K	1 152	1 133	1 106	1 78
T9 / K	1 153	1 144	1 109	1 125
φ_{O_2} / %	3.5	6.6	4.8	6.3
φ_{CO_2} / %	15.3	12.4	14.2	12.7
φ_{CO} / 10 ⁻⁶	470.6	349.2	327.4	298.0
φ_{NO} / 10 ⁻⁶	226.2	116.7	81.3	157.7
φ_{N_2O} / 10 ⁻⁶	25.1	145.4	132.2	129.4
φ_{SO_2} / 10 ⁻⁶	5.8	600.5	522.3	508.8
Gas superficial velocity v / m·s ⁻¹	5.8	6.5	5.7	6.1

note : Q_1 is composed of primary air, carrier gas and fluidized gas at U valve

气力输送系统送至加煤口,加煤口位于下行床的气固快速混合器上部。一次空气预热至 473 K 引入提升管,二次空气从分布板上方 1.66 m 处引入。该装置的提升管和下行床分别由 6 个功率为 5 kW 的电阻丝加热,每个加热组元均由 K 型控温热偶控制。提升管和下行床自下而上分别有 6 支和 3 支 K 型测温热偶。沿提升管和下行管自下而上分别有 4 个和 6 个测压口,压力由 U 型压差计测得。ABB-AO2020 型多组分烟气分析仪测量的烟气出口的 O₂、CO₂、CO、SO₂、NO 和 N₂O 体积分数以及提升管和下行床的温度由数据采集系统同步采集。为便于比较,本文中图表、文字给出的 NO、N₂O、SO₂ 和 CO 等气体体积分数均换算成烟气中含 O₂ 体积分数为 6% 时的干烟气体积分数。实验为常压操作,每次实验工况持续 0.5 h~2 h,典型的操作状况见表 2。

2 结果与讨论

2.1 温度的影响 当 30 kW CFB 装置加热并引入热载体石英砂循环稳定至提升管温度为 940 K 时,A 煤、B 煤与 C 煤分别以 2.85 kg/h、3.15 kg/h 和 2.55 kg/h 加煤量和 18.7 Nm³/h 一次空气与 5.2 Nm³/h 二次空气进行煤燃烧实验。图 2 为提升管温度、CO₂、O₂ 和氮氧化物体积分数随时间的变化。

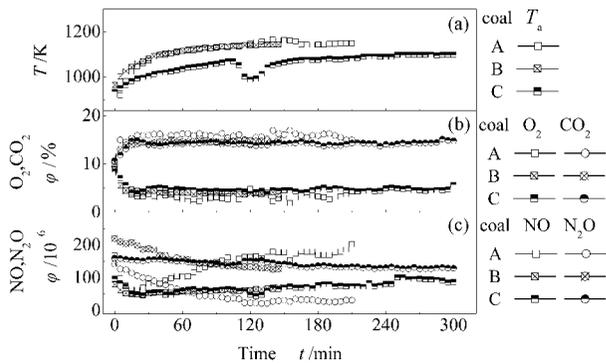


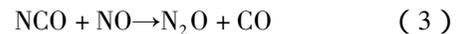
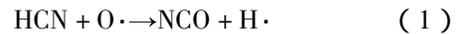
图 2 CFB 启动时燃烧温度、O₂、CO₂、NO、N₂O 体积分数随时间的变化

Figure 2 Variation of combustion temperature, O₂, CO₂, NO, N₂O during start-up of coal combustion in CFB combustor

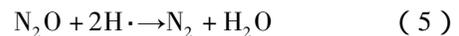
三种煤燃烧 2 h~4 h 后提升管温度达到新的平衡值为 1 150 K、1 144 K 和 1 100 K 如图 2(a)所示。由图 2(c)可见,随着时间延长,三种煤的 N₂O 体积分数均出现降低的趋势,NO 在前 20 min 内降低,随后逐渐升高,两种氮氧化物体积分数在一定时间内达到各自的稳定值。该过程初始阶段出现 NO 体积分数降低的现象,可能与提升管内半焦体积分数逐

渐增加,而引起的 NO 的还原反应增强和半焦自身氧化反应耗氧引起的局部 O₂ 体积分数降低,导致燃料中 N 氧化作用减弱有关。由图 2(b)所示的前 20 min 燃烧烟气 O₂ 体积分数降低和 CO₂ 体积分数升高现象亦说明 CFB 在达到新的燃烧平衡温度过程中提升管内半焦体积分数在不断增加。此外三种煤在同一温度下 NO 上升和 N₂O 下降曲线的斜率变化明显不同,这说明温度对氮氧化物排放的影响还与煤种有关。这与 de Diego 等^[14]和 Armesto 等^[20]在 CFB 燃烧条件下的研究结果一致。

对于 CFB 下燃烧温度对 NO 和 N₂O 的影响,Amand 等^[5,21]认为 CFB 煤燃烧排放的氮氧化物主要来源为燃料中 N。热解产生的 HCN、NH₃ 是 NO 和 N₂O 的主要前驱物,燃烧初期(即 CFB 浓相部分)煤热解产生的挥发分及半焦燃烧过程中的均相和非均相生成、分解反应决定了 NO、N₂O 的最终排放量。Klipinen 等^[22]认为,通过下列自由基(如 O·等)反应,气相反应生成 NO、N₂O。其中, NCO 在生成 N₂O 和 NO 的反应中起重要作用:

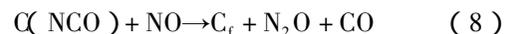


由于高温下 NCO 主要参与式(2)反应,所以 NO 体积分数随温度增加而增加。同时生成的 N₂O 在较高温度下可能被 OH·、H·等自由基还原^[21],即:



因此在 CFB 中 N₂O 体积分数随着温度的增加而降低。

通过非均相气固反应生成 NO、N₂O 的过程包括以下步骤^[23]:



这表明半焦表面的活性位上发生的 NO 还原反应是 N₂O 的来源。提高燃烧温度(本文中定义为 $(T_7 + T_8 + T_2 + T_9)/4$)意味着床内半焦燃烧加剧,单位体积床层的半焦质量体积分数下降,半焦周围的局部 O₂ 体积分数降低,削弱了式(8)的贡献,也使 N₂O 生成量降低,而由式(6)决定的非均相 NO 生成反应导致 NO 体积分数上升。因此,由式(1)-式(5)和式(6)-式(8)所示的生成和分解反应可较好地解释温度升高导致 NO 体积分数增加和 N₂O 体积分数减少的现象。

2.2 空气过剩系数的影响 图 3 为三种煤在固定二次空气量而改变一次空气量时空气过剩系数对 NO 和 N₂O 排放体积分数的影响。本研究将 A 煤、B 煤、C 煤的二次空气量占理论空气总量的值分别固定为 0.22、0.22 与 0.26, 反应温度依次为(1 140 ± 10) K、(1 127 ± 12) K 与(1 072 ± 13) K。

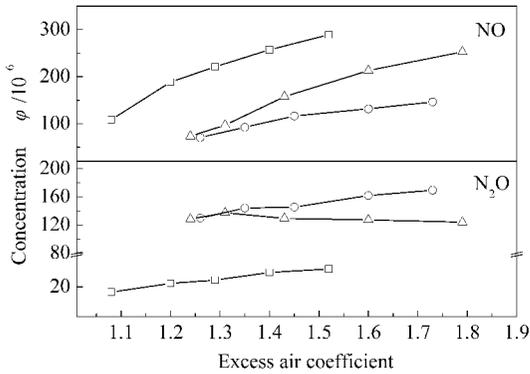


图 3 空气过剩系数对 NO 和 N₂O 排放体积分数的影响

Figure 3 Effect of excess air number on NO and N₂O emissions during CFB combustion of 3 coals
□ coal A; ○ coal B; △ coal C

由图 3 可见,随着空气过剩系数的增加,三种煤燃烧时 NO 排放体积分数均呈现上升的趋势;N₂O 的排放趋势不尽相同,A 煤与 B 煤的 N₂O 逐渐上升,但上升幅度小于 NO,C 煤燃烧产生的 N₂O 基本保持不变。随着一次空气量增加使总空气量增加和提升管内 O₂ 体积分数的上升,在提升管特别是下部浓相区内,强化了挥发分和半焦的燃烧,通过上述式(1)-式(3)和式(6)-式(8)反应,使得 NO、N₂O 排放量同时增加。由于 O₂ 体积分数的增加,使床内半焦和生成的 CH₄、CO 体积分数均降低,削弱了两者对 NO 和 N₂O 的还原作用。如式(6)-式(8)所示,半焦中 N 在 O₂ 富集的气氛里氧化既有助于生成 NO,亦有助于生成 N₂O。Krammer 等^[24]发现,通过向流化气体中添加不同体积分数的 NO 和 O₂,尾气中 N₂O 生成量也随着上升;当切断 O₂ 时 N₂O 的生成量降为零,这说明扩散到半焦表面的 O₂ 在煤中 N 开环断裂氧化过程中起着关键的作用,并且 NO 的存在亦是生成 N₂O 前提之一。因此,在保持较高燃烧效率和燃烧温度较稳定下,减小空气过剩系数是同时降低 NO、N₂O 排放的有效措施。C 煤燃烧的 N₂O 排放趋势与前人的研究结果不一致^[9,10,25,26],这可能与下述因素有关:1) 与同为烟煤的 B 煤相比,C 煤固定碳质量分数较高,C 煤燃烧时提升管内可能会生成较多的半焦;2) C 煤燃烧温度较 A 煤、B 煤

低 50 K ~ 70 K,半焦的燃烬程度可能低于 A 煤、B 煤,从而在提升管悬浮段,半焦对 N₂O 的还原分解作用使 N₂O 总生成量在增大过剩空气系数的过程中保持不变。

2.3 一次空气化学计量比的影响 A、B、C 三种煤的空气过剩系数分别为 1.13、1.16 与 1.31,燃烧温度分别为(1 148 ± 2) K、(1 128 ± 9) K 和(1 093 ± 13) K,一次空气化学计量比(一次空气量/理论空气量)在 0.72 ~ 1.19 变化,空气分级对三种煤燃烧时 NO 和 N₂O 排放体积分数的影响见图 4。由图 4 可见,随着一次空气化学计量比减小,三种煤的 NO 排放量呈现不同程度的降低。当一次空气化学计量比由 1.03 下降为 0.72 时,A 煤和 B 煤的 NO 排放从 226 × 10⁻⁶和 114 × 10⁻⁶降为 141 × 10⁻⁶和 81 × 10⁻⁶,下降了 37.6% 和 28.9%。这表明相同条件下空气分级对挥发分较高的 A 煤的 NO 排放影响程度较大,说明煤中挥发性 N 的迁移转化对空气分级的变化比较敏感,挥发性 N 可能参与了还原 NO 的反应。空气分级对 N₂O 排放的影响程度还与煤种有关,随着一次空气化学计量比的减少,A 煤和 B 煤的 N₂O 排放略有上升,而 C 煤的 N₂O 排放基本保持不变。

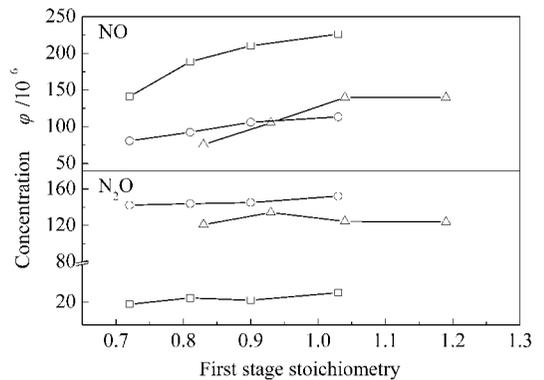


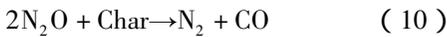
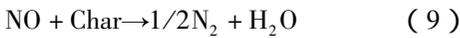
图 4 一次空气化学计量比对 NO 和 N₂O 排放体积分数的影响

Figure 4 Effect of first stage stoichiometry on NO and N₂O emissions during CFB combustion of 3 coals
legends: see Figure 3

空气分级能够有效减少 CFB 燃煤过程 NO_x 排放,但它对 N₂O 排放的影响还未取得一致认识。这可能是在改变一次空气化学计量比的同时影响到另一些重要的操作参数,如床内半焦体积分数、反应器中温度分布等,这些条件的改变影响了燃烧管内生成和分解 N₂O 两类竞争反应,导致最终 N₂O 排放量的不同表现趋势,从而出现文献[11 ~ 15]和本文中

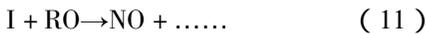
的不同结果。

当保持总空气量不变时,随着一次空气化学计量比减少,提升管二次空气口以下将发生如下变化:1)单位体积床层内固体颗粒(包括煤粉、循环热载体石英砂、半焦和飞灰等)明显增加;2)O₂的体积分数降低;3)气体停留时间增加见图5。随着分级比加大,提升管内压降增大。对床内颗粒的受力分析表明,总空气量保持不变时,忽略边壁摩擦和气固之间的相对运动,压降升高意味着燃烧管内存料量增多,亦即燃烧管内单位体积半焦质量比不分级时多,从而半焦对NO、N₂O的还原分解作用加强,即^[27]:

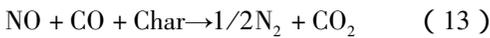


因此NO和N₂O生成量呈减少趋势。同时半焦周围局部缺氧^[10],抑制了式(6)-式(8)的焦中N氧化反应,因此由非均相反应生成NO、N₂O的量减少。

煤热解生成诸如HCN、NH_i等含N中间物种是产生NO、N₂O的主要前驱物,如式(11)所示;同时还原气氛HCN、NH_i等能将NO还原成N₂,如式(12)所示^[28]:



其中I代表HCN、NH_i,RO代表含氧自由基如O·、OH·或O₂。挥发分中含N中间物种对NO的还原可能是NO总排放量下降的另一个原因。另外,随着一次空气量减少,浓相区O₂的体积分数降低,燃料相对过剩,煤和循环半焦在二次空气入口以下不完全燃烧生成CO等还原气体,CO在半焦表面与NO发生式(13)反应:



亦可能减少NO的排放。

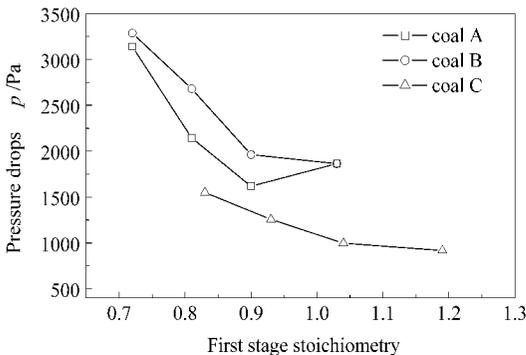


图 5 一次空气化学计量比对提升管压降的影响

Figure 5 Effect of first stage stoichiometry on riser pressure drops during CFB combustion of 3 coals

2.4 固体循环料率的影响 在CFB中固体颗粒循环料率的主要可控操作参数是位于下行床中的蝶阀开启度,此外,还与蝶阀前后的气体压力、固体颗粒物料组成有关。若不考虑蝶阀前后气体压力变化和固体物料组成,蝶阀开启度与石英砂循环料率的关系见图6。由图6可知,蝶阀开启度与固体循环料率的关系和实际煤燃烧条件虽不完全一致,但有良好对应关系。为考查固体循环料率对NO和N₂O排放的影响,在石英砂5kg,总空气过剩系数分别为1.13、1.16与1.31,一次空气化学计量比为0.81、0.81与0.93,加煤量分别为2.85kg/h、3.15kg/h与2.55kg/h下,进行了A煤、B煤与C煤的煤燃烧实验。实验结果见图7。由图7可见,随着蝶阀开度由8增加到17,固体循环料率增加,三种煤的NO体积分数逐渐减少,其中减少幅度最大处出现在蝶阀由8改变到12阶段,此后增大蝶阀开度对NO体积分数影响不大,整个过程N₂O体积分数略有上升或基本保持不变。

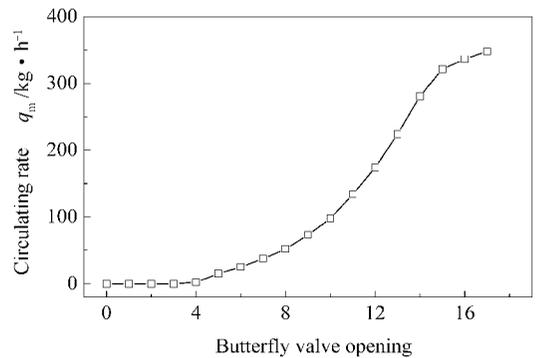


图 6 蝶阀开度和固体循环料率的关系

Figure 6 Relationship between butterfly valve opening and solid circulating rate of CFB combustor

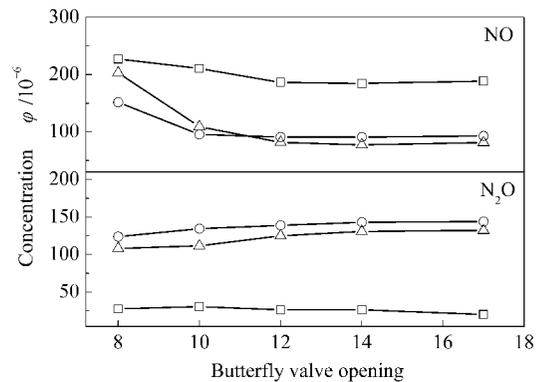


图 7 蝶阀开度对 NO 和 N₂O 体积分数的影响

Figure 7 Effect of butterfly valve opening on NO and N₂O emissions during CFB combustion of 3 coals legends: see Figure 3

本实验中影响提升管温度变化的主要因素有循环热载体石英砂和半焦、煤燃烧、半焦燃烧与外部电加热等,影响氮氧化物体积分数变化的因素有燃烧温度、提升管单位体积内的半焦质量和 O_2 的体积分数等。碟阀开度对燃烧温度的影响见图 8(a)。由图 8(a)可见,床层温度在整个过程略有降低但变化不大。A 煤、B 煤与 C 煤分别位于 $(1154 \pm 8) K$ 、 $(1146 \pm 10) K$ 、 $(1113 \pm 10) K$ 。因此因碟阀开度改变引起的温度变化对 NO 和 N_2O 的影响基本可以忽略。碟阀开度改变后燃烧烟气中 O_2 体积分数的变化见图 8(b),当碟阀开度从 8 改变到 10, O_2 体积分数下降,碟阀开度继续增大, O_2 体积分数趋于保持不变,这是因为碟阀开度增大的初始阶段,提升管内固体颗粒体积分数增加引起单位床层体积的半焦体积分数亦随之增加,半焦在提升管内燃烧消耗了部分 O_2 所致。这亦可从图 8(c)得到证明,碟阀开度增加引起 CFB 固体颗粒循环速率增加,从下行床返回的半焦量增加,当碟阀开度由 8 变为 10,部分半焦在提升管内燃烧消耗了部分 O_2 ,除出口 O_2 体积分数降低还导致提升管床内压降降低;当碟阀开度继续增大到 17,提升管内物料循环趋于平衡, O_2 体积分数变化不大,床内压降持续上升。

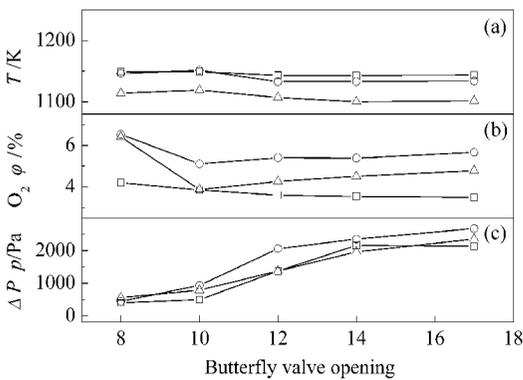


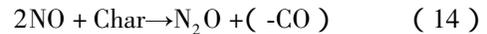
图 8 碟阀开度对燃烧温度、烟气中氧气体积分数和提升管压降的影响

Figure 8 Effect of butterfly valve opening on combustion temperature, concentration of O_2 and riser pressure drops during CFB combustion of 3 coals

legends: see Figure 3

碟阀开度改变引起 NO、 N_2O 排放体积分数变化可归结于 CFB 操作参数的变化,主要包括提升管内半焦体积分数、半焦燃烧、 O_2 体积分数等。碟阀开度加大,通过下行床循环至提升管燃烧室的半焦质量增加,半焦燃烧需要额外的 O_2 使床内局部 O_2 体积分数下降,此阶段半焦对 NO、 N_2O 的还原作用

(见式(9)-式(10))、半焦氧化反应、低氧燃烧对 NO、 N_2O 生成的影响共同作用。Wojtowicz 等^[8]和 Johnsson 等^[16]认为, N_2O 与半焦的反应速率大约是 NO 的 10 倍,本实验三种煤燃烧产生的烟气 NO 体积分数明显下降,而 N_2O 体积分数稍有上升或保持不变,这可能有以下三个原因:1) 反应温度大于 1100 K 时影响了 N_2O 在半焦内孔的扩散从而降低了反应速率^[8]。2) NO 和 N_2O 沿 CFB 轴向具有相反的生成趋势,即 NO 主要在 CFB 靠近分布板区域生成,此后体积分数逐渐降低,而 N_2O 正好相反^[2,3],由于部分半焦在床内燃烧,半焦在 CFB 内呈现下浓上稀分布,削弱了半焦对 N_2O 的还原作用。3) 尽管 Wojtowicz 等^[8]认为,半焦还原 NO 生成 N_2O 的反应:



不存在或较少发生,但 Thomas 等^[29]和 Wang 等^[30]采用 TGA-MS 证实了式(14)所示反应的存在,Liu 等^[31]认为 CFB 燃烧过程半焦 N 氧化生成 N_2O 的量和式(14)所示反应大致处于相同的数量级。本实验过程 N_2O 缓慢增加也可能与式(14)所示反应有关。实验中 N_2O 体积分数升高值小于 NO 体积分数下降值,说明提高床内固体颗粒体积分数可降低煤中 N 生成 NO、 N_2O 的总转化率。

2.5 煤阶的影响 从上文述及的三种煤燃烧温度、空气过剩系数、一次空气化学计量比与 NO 和 N_2O 排放体积分数的关系可以看出,虽然以上操作参数对 NO 和 N_2O 体积分数的影响规律一致,但三种煤的 NO、 N_2O 的绝对体积分数明显不同,这主要是由于煤阶、煤中 N 的质量分数与化学结构不同所致。N 转化为 NO 和 N_2O 的转化率是考虑到煤中 N 的质量分数的评价指标。煤中 N 转化为氧化物 i 的转化率 x_i 由下式确定:

$$x_i = \frac{pM_i}{R(273+3)} \int_0^t \varphi_i(t) \times 10^{-6} Q_{out}(t) dt}{r_{cf} t \times 10^3 \times (w_N)} \times 100\% \quad (15)$$

式中 i 代表 NO 或 N_2O ; p 指标准大气压(Pa); R 理想气体常数(8.314 J/(mol·K)); M_i 指物种 i 的分子量(g/mol); $\varphi_i(t)$ 指 t 时刻物种 i 的体积分数($\times 10^{-6}$); $Q_{out}(t)$ 指 t 时刻出口烟气体积流量(换算成 276 K 时值, m^3/h); r_{cf} 指加煤率(kg/h); w_N 指煤中 N 质量分数(%); M_N 指 N 原子量(g/mol)。

图 9 分别给出了三种煤的 x_{NO} 、 x_{N_2O} 、 x_{NO+2N_2O} 与燃烧温度、空气过剩系数、一次空气化学计量比和固体循环速率的关系,由图 9 可见,煤种不同,污染物

转化率不同。随着空气过剩系数的增加氮转化率单调递增。当空气过剩系数为 1.4 时, A 煤、B 煤与 C 煤的 NO 转化率分别为 11.1%、4.2% 与 7.6%, N₂O

转化率分别为 1.4%、5.6% 与 6.5%, 燃料中 N 生成氮氧化物的总转化率 A < B < C 为 13.7%、15.4% 和 20.6%。

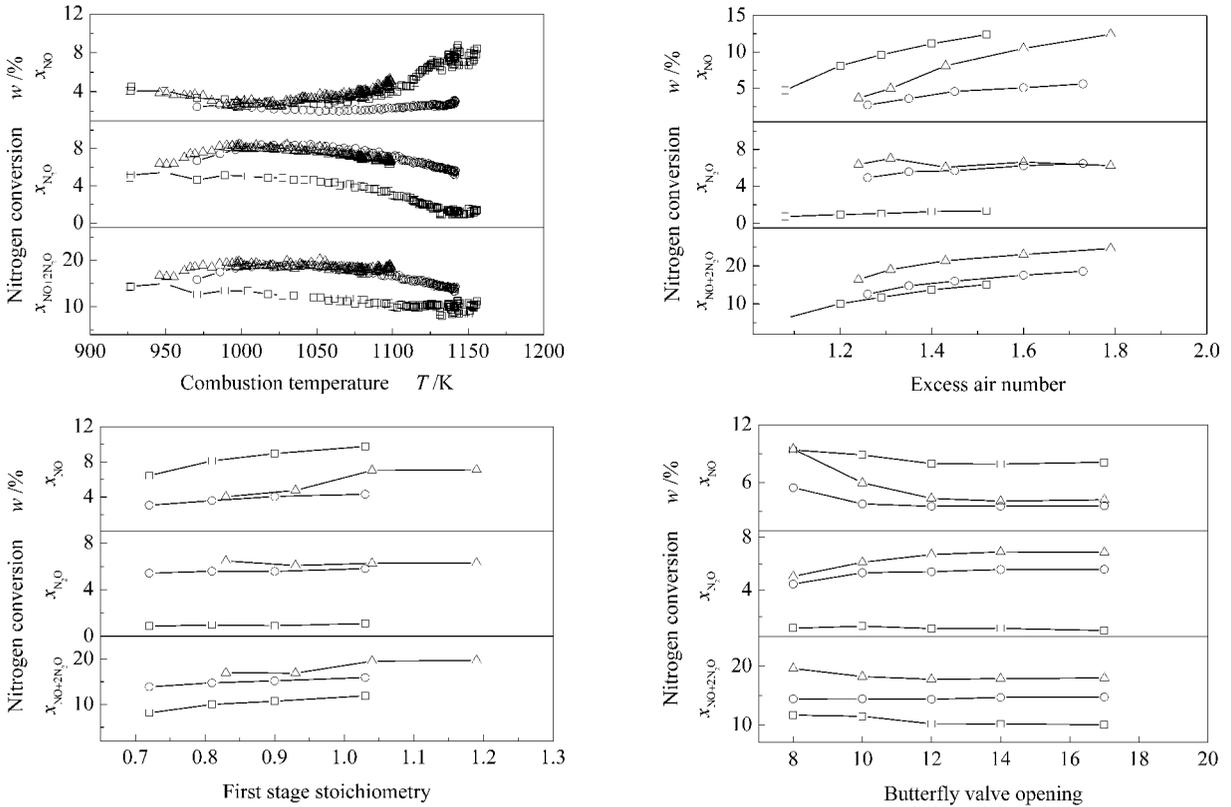


图 9 三种煤燃烧过程燃烧温度、空气过剩系数、一次空气化学计量比与蝶阀开度对氮转化率的影响

Figure 9 Relationship between combustion temperature, excess air number, first stage stoichiometry, butterfly valve opening and nitrogen conversion during CFB combustion of 3 coals

legends : see Figure 3

表 3 燃烧过程中的 N 平衡

Table 3 Nitrogen balance for CFB combustion tests performed at 1 120 K and excess air number as 1.25^a

Coal	Rank	w / %			Conversion of fuel-nitrogen φ / %			Ref
		V	FC	N	N ₂ O	NO _x	N ₂	
New mexico	HVA bit.	33.7	53.6	1.4	11.3	2.9	85.8	[6]
Black thunder	Sub C.	45.9	47.8	0.8	4.9	10.7	84.3	[6]
Center	Lignite	45.9	45.9	0.8	2.3	9.8	87.9	[6]
N/A	Anthracite	7.0	76.3	1.0	no data	7.5	no data	[25]
N/A	Lignite	38.8	37.6	1.3	no data	13.0	no data	[25]
A	Lignite	36.2	58.3	1.3	1.1	9.6	88.3	this study
B	Bituminous	30.7	50.9	1.2	4.9	3.7	86.5	this study
C	Bituminous	26.4	60.5	1.2	6.4	2.7	84.5	this study

note : a, combustion test conditions in Ref 25 are not available.

考虑煤中挥发分的质量分数 V, Zhao 等^[25]认为 NO 转化率可与燃料 N 参数 VN 相关联。VN 为挥发分质量分数和煤中 N 质量分数的乘积。随着 VN 值增加, 煤中 N 生成 NO 的转化率增加, 低 VN 值煤如无烟煤 NO 转化率也低。然而本研究并没有得到

和 Zhao 等^[25]相同的结论, 如表 1 所示, B 煤的挥发分和 N 的质量分数均比 A 煤低, 但 NO 转化率高于 A 煤, 这表明简单的参数关联难以准确描述 CFB 煤燃烧过程燃料中 N 究竟多大程度转化为氮氧化物。Pels 等^[32]研究发现, 燃料中 N 向 N₂ 转化率仅随煤

阶而变,并且与温度无关,这可能与生成 NO 、 N_2O 具有共同的前驱物有关,高煤阶煤种在热解过程中生成较多的 HCN ,煤阶低的煤种在热解时 N 主要生成 NH_3 。 HCN 和 NH_3 分别是 N_2O 和 NO 的主要前驱物。Collings 等^[6]认为,燃料 N 向 N_2O 的转化率主要受温度和煤阶的影响,当燃烧温度小于 1120 K 时转化率有如下规律:烟煤 > 褐煤 > 次烟煤,煤阶最低的褐煤其 N_2O 转化率比次烟煤还高。Glarborg 等^[23]认为, NO 生成量随煤中氧的体积分数增加而增加。前人研究结果表明,仅考虑煤阶对氮氧化物释放量的影响可能过于简单,氮氧化物释放量很大程度上还取决于煤本身的化学结构、煤中 N 存在形式以及热解过程中的挥发分质量分数、组成、半焦的

物理性质如孔结构以及煤中矿物质等。

表 3 列出了燃烧过程中 N 平衡数据,从 3 表中可以看出,高阶煤,如烟煤,生成较多的 N_2O ;低阶煤,如褐煤, NO 生成量较大;同一煤阶的煤燃烧生成 N_2 总量基本恒定,燃烧过程中煤中 N 有约 85% 转化成 N_2 。

2.6 SO_2 和 CO 排放 图 10 为三种煤 CFB 燃烧过程中空气过剩系数、一次空气化学计量比对 SO_2 和 CO 排放体积分数的影响,实验条件与图 3、图 4 相同。由图 10 可见, SO_2 在不同工况下均维持于某一相对恒定值,仅与煤中硫含量有关,基本不受操作参数的影响;尾气中 CO 体积分数在 $100 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$ 。

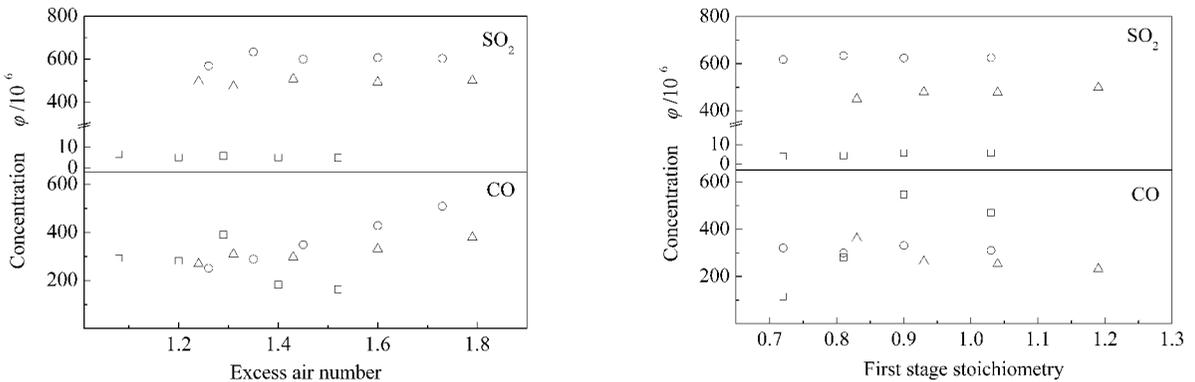


图 10 三种煤燃烧过程空气过剩系数、一次空气化学计量比与烟气中 SO_2 、 CO 排放体积分数的关系

Figure 10 Relationship between excess air number, first stage stoichiometry and concentration of SO_2 , CO during CFB combustion of 3 coals

legends : see Figure 3

3 结 语

(1) CFB 启动初期以及燃烧过程中,半焦上发生的非均相还原分解反应与其他气相、非均相 NO 、 N_2O 生成反应在 CFB 煤燃烧氮转化过程中具有同等重要的地位。

(2) 空气分级有利于降低 NO 排放体积分数,对 N_2O 的影响与局部 O_2 体积分数、提升管中单位

体积半焦质量有关;高挥发分煤种受空气分级影响更显著。

(3) 高阶煤,如烟煤,生成较多 N_2O ,低阶煤,如褐煤, NO 生成量较大,同一煤阶的煤燃烧生成 N_2 总量基本恒定;改变操作参数对 SO_2 和 CO 的排放体积分数影响不大。

参考文献:

- [1] TULLIN C J, GOEL S, MORIHARA A, SAROFIM A F, BEER J M. Nitrogen oxide (NO and N_2O) formation for coal combustion in a fluidized bed: Effect of carbon conversion and bed temperature [J]. *Energy Fuels*, 1993, 7(6): 796-802.
- [2] TARELHO L A C, MATOS M A A, PEREIRA F J M A. Axial concentration profiles and NO flue gas in a pilot-scale bubbling fluidized bed coal combustor [J]. *Energy Fuels*, 2004, 18(6): 1615-1624.
- [3] TARELHO L A C, MATOS M A A, PEREIRA F J M A. Axial concentration profiles and N_2O flue gas in a pilot-scale bubbling fluidized bed coal combustor [J]. *Fuel Process Technol*, 2005, 86(8): 925-940.
- [4] 赵伟,常丽萍,谢克昌,李春柱. 煤燃烧过程生成氮氧化物前驱体的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(4): 385-389. (ZHAO Wei, CHANG Li-ping, XIE Ke-chang, LI Chun-zhu. Release of NO_x precursors during coal combustion [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2004, 32(4): 385-389.)
- [5] AMAND L-E, LECKNER B. Oxidation of volatile nitrogen compounds during combustion in circulating fluidized bed boilers [J]. *Energy Fuels*, 1991, 5(6): 809-815.
- [6] COLLINGS M E, MANN M D, YOUNG B C. Effect of coal rank and circulating fluidized-bed operating parameters on nitrous oxide emissions [J].

- Energy Fuels, 1993, **7**(4):554-558.
- [7] LI Y H, LU G Q, RUDOLPH V. The kinetics of NO and N₂O reduction over coal chars in fluidised-bed combustion[J]. Chem Eng Sci, 1998, **53**(1):1-26.
- [8] WOJTCOWICZ M A, PELS J R, MOULIJN J A. Combustion of coal as a source of N₂O emission[J]. Fuel Process Technol, 1993, **34**(1):1-71.
- [9] LOHUIS J A O, TROMP P J J, MOULIJN J A. Parametric study of N₂O formation in coal combustion[J]. Fuel, 1992, **71**(1):9-14.
- [10] WONGTANAKITCHAROEN S, TATIYAKIATISAKUN T, RIRKSOMBOON T, LONG R Q, OSUWAN S, MALAKUL P, YANG R T. Kinetics of C-NO and C-N₂O reactions[J]. Energy Fuels, 2001, **15**(6):1341-1346.
- [11] AMAND L E, LECKNER B. Influence of fuel on the emission of nitrogen oxides(NO and N₂O) from an 8-MW fluidized bed boiler[J]. Combust Flame, 1991, **84**(1-2):181-191.
- [12] BONN B, PELZ G, BAUMANN H. Formation and decomposition of N₂O in fluidized bed boilers[J]. Fuel, 1995, **74**(2):165-171.
- [13] LYNGFELT A, LECKNER B. SO₂ capture and N₂O reduction in a circulating fluidized-bed boiler: Influence of temperature and air staging[J]. Fuel, 1993, **72**(11):1553-1561.
- [14] de DIEGO L F, LONDONO C A, WANG X S, GIBBS B M. Influence of operating parameters on NO_x and N₂O axial profiles in a circulating fluidized bed combustor[J]. Fuel, 1996, **75**(8):971-978.
- [15] LU Y, JAHKOLA A, HIPPINEN I, JALOVAARA J. The emissions and control of NO_x and N₂O in pressurized fluidized bed combustion[J]. Fuel, 1992, **71**(6):693-699.
- [16] JOHNSON J E. Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion[J]. Fuel, 1994, **73**(9):1398-1415.
- [17] GUPTA H, FAN L-S. Reduction of nitric oxide from combustion flue gas by bituminous coal char in the presence of oxygen[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, **42**(12):2536-2543.
- [18] VERMA S S. Parametric studies on N₂O formation and destruction mechanisms[J]. Energy Convers Manage, 2002, **43**(13):1737-1746.
- [19] LOEFFLER G, WARTHA C, WINTER F, HOFBAUER H. Study on NO and N₂O formation and destruction mechanisms in a laboratory-scale fluidized bed[J]. Energy Fuels, 2002, **16**(5):1024-1032.
- [20] ARMESTO L, BOERRIGTER H, BAHILLO A, OTERO J. N₂O emissions from fluidized bed combustion. The effect of fuel characteristics and operating conditions[J]. Fuel, 2003, **82**(15-17):1845-1850.
- [21] AMAND L-E, LECKNER B, ANDERSSON S. Formation of N₂O in circulating fluidized bed boilers[J]. Energy Fuels, 1991, **5**(6):815-823.
- [22] KILPINEN P, HUPA M. Homogeneous N₂O chemistry at fluidized bed combustion conditions: A kinetic modeling study[J]. Combust Flame, 1991, **85**(1-2):94-104.
- [23] GLARBORG P, JENSEN A D, JOHNSON J E. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems[J]. Prog Energy Combust Sci, 2003, **29**(2):89-113.
- [24] KRAMMER G F, SAROFIM A F. Reaction of char nitrogen during fluidized bed coal combustion--Influence of nitric oxide and oxygen on nitrous oxide[J]. Combust Flame, 1994, **97**(1):118-124.
- [25] ZHAO J, GRACE J R, LIM C J, BRERETON C M H, LEGROS R. Influence of operating parameters on NO_x emissions from a circulating fluidized bed combustor[J]. Fuel, 1994, **73**(10):1650-1657.
- [26] STENGER Jr H G, MEYER E C. Laboratory scale coal combustor for flue gas emission studies[J]. Energy Fuels, 1992, **6**(3):277-286.
- [27] SHEN B X, MI T, LIU D C, FENG B, YAO Q, WINTER F. N₂O emission under fluidized bed combustion condition[J]. Fuel Process Technol, 2003, **84**(1-3):13-21.
- [28] FENIMORE C P. Formation of nitric-oxide from fuel nitrogen in ethylene flames[J]. Combust Flame, 1972, **19**(2):289-296.
- [29] THOMAS K M, GRANT K, TATE K. Nitrogen-doped carbon-13 materials as models for the release of NO_x and N₂O during coal char combustion[J]. Fuel, 1993, **72**(7):941-947.
- [30] WANG W X, THOMAS K M, CAI H Y, DUGWELL D R, KANDIYOTI R. NO release and reactivity of chars during combustion: The effect of devolatilization temperature and heating rate[J]. Energy Fuels, 1996, **10**(2):409-416.
- [31] LIU H, KOJIMA T, FENG B, LIU D, LU J. Effect of heterogeneous reactions of coal char on nitrous oxide formation and reduction in a circulating fluidized bed[J]. Energy Fuels, 2001, **15**(3):696-701.
- [32] PELS J R, WOJTCOWICZ M A, MOULIJN J A. Rank dependence of N₂O emission in fluidized-bed combustion of coal[J]. Fuel, 1993, **72**(3):373-379.