

文章编号: 0253 - 9993(2005)01 - 0095 - 05

烟煤挥发分和焦炭分解燃烧过程中 NO 释放特性

董洪彬, 曹欣玉, 牛志刚, 应凌俏, 周俊虎, 刘建忠, 岑可法

(浙江大学 热能工程研究所能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 采用固定床反应器, 将烟煤的燃烧分为焦炭燃烧和挥发分燃烧两部分, 研究了各自燃烧过程中产生 NO 的规律, 评价了焦炭 N 和挥发分 N 对煤粉燃烧产生 NO 的相对贡献。研究结果表明, 煤粉 N、焦炭 N 和挥发分 N 的转化率都随过量空气系数和温度的增加而增加; 由挥发分 N 转变成 NO 是烟煤燃烧过程的主要来源; 烟煤 NO 的转化率都小于其分解燃烧时挥发分 NO + 焦炭 NO 的总转化率; 氧化性气氛越强, 挥发分和焦炭在煤粉燃烧时的相互作用越强。

关键词: 烟煤; 挥发分; 焦炭; 燃烧; 释放特性; 转化率

中图分类号: TQ534 **文献标识码:** A

The characteristic of NO release for the chars and volatiles of bituminous during combustion

DONG Hong-bin, CAO Xin-yu, NIU Zhi-gang, YING Ling-qiao,
ZHOU Jun-hu, LIU Jian-zhong, CEN Ke-fa

(National Key Lab. of MOE Clean Energy and Environment, Institute for Thermal Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Bituminous coal combustion was taken apart volatile and char combustion in a fixed-bed reactor. Studied NO release characteristics of volatile-N and char-N combustion respectively, and evaluated the relative contribution of volatile-N and char-N to NO formation of coal combustion. Coal-N, volatile-N and char-N conversion increases with excess air coefficient and temperature increases. Volatile-N is the primary resources during bituminous coal combustion. The coal-N conversion fraction is less than the total conversion fraction of volatile-N and char-N. Reciprocity is more stronger between volatile and char during coal combustion with oxidization atmosphere increases.

Key words: bituminous coal; volatile; char; combustion; release characteristic; conversion

燃烧设备排放的氮氧化物主要是指 NO 和少量的 NO₂, 还包括 N₂O, N₂O₃等, 统称为 NO_x. NO_x 对人类自身及生存环境造成严重的直接和间接危害已远超过其他污染物。

在煤的燃烧过程中, 首先是挥发分的析出和燃烧, 然后是焦炭的燃烧。目前的研究主要集中在煤粉燃烧和焦炭燃烧过程中 NO 的释放特性^[1~5], 而很少考虑挥发分单独燃烧时 NO 的生成规律, 笔者将煤粉燃烧进行分解为挥发分单独燃烧和焦炭单独燃烧两部分, 综合研究了煤粉 N 转变成 NO 和挥发分 N、焦炭 N 的关系及其焦炭 N 和挥发分 N 对煤粉燃烧时生成 NO 的相对贡献; 研究了煤粉 N 的转化率和 (挥发分 N + 焦炭 N) 总转化率之间的关系以及过量空气系数和温度对煤粉、焦炭和挥发分单独燃烧过程中生成 NO 的影响。

收稿日期: 2004 - 06 - 01

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999022204 - 03)

作者简介: 董洪彬 (1980 -), 男, 黑龙江黑河人, 硕士研究生。Tel: 0571 - 87951153, E-mail: donghongbin232@zju.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验样品的制备

实验选用两种烟煤神木和新汶煤粉. 两种煤焦炭是在一定温度下热解挥发分析出后余下的焦炭, 其相关的元素含量见表 1. 两种煤的工业分析和元素分析见表 2.

表 1 焦炭中 C 和 N 的元素含量

煤 种	1 000		1 200	
	w(C _{ad})	w(N _{ad})	w(C _{ad})	w(N _{ad})
神木焦炭	81.4	0.546	71.4	0.463
新汶焦炭	81.7	1.040	78.1	1.030

表 2 试验煤种的工业及元素分析

Table 2 Proximate and ultimate of tested coals

试验煤种	工业分析				元素分析				
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	w(C)	w(H)	w(N)	w(O)	w(S)
神木煤	3.12	4.67	32.33	59.88	77.45	4.92	1.05	16.31	0.27
新汶煤	6.83	5.95	32.48	54.73	85.63	5.65	1.49	5.46	1.77

1.2 实验装置和方法

本实验采用固定床反应器, 实验装置如图 1 所示. 煤粉和焦炭燃烧时 (图 1 (a)) 将样品均布于镍舟里, 置于高温定碳炉透明石英燃烧管高温段, 燃烧温度由 KSY 智能型温度控制仪控制. 将氧气 (氧气量按照过量空气系数计算) 通入石英管中, 使得煤粉和焦炭在其中直接燃烧; 挥发分燃烧时 (图 1 (b)) 则是在温度达到指定温度时将煤粉放入石英管中 (保持在惰性气氛下), 同时将热解气和氧气 (氧气量按照过量空气系数计算) 通入石英管中, 使挥发分在其中燃烧.

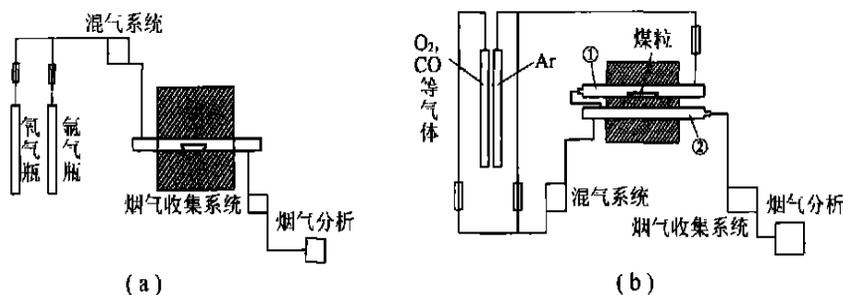


图 1 煤粉和焦炭及挥发分燃烧试验装置

Fig. 1 Coal, char and volatile combustion system apparatus

煤粉和焦炭和挥发分燃烧排出的气体在除去 NO₂ 后经过足量的酸性高锰酸钾溶液使其中的 NO 全部氧化成 NO₂, 出来的 NO₂ 气体在经过足量的吸收液将 NO₂ 全部吸收. 本实验采用 722 光栅可见光分光光度计比色法测量吸收液的浓度.

2 实验结果与讨论

当煤样和焦炭送入管式电炉后, 煤粒和焦炭表面温度迅速升高, 由于实验的最高温度在 1 200 , 所以在实验的温度范围内燃料型 NO 是主要的生成产物. 煤粉 NO 转化率 f_{coal} 焦炭 NO 转化率 f_{char} 和挥发分 NO 转化率 f_{vol} 转化率的标准定义如下:

$$f_{\text{coal}} = \frac{\text{煤粉实际生成 NO 量}}{\text{煤粉理论生成 NO 量}} \times 100\%, \quad f_{\text{char}} = \frac{\text{焦炭实际生成 NO 量}}{\text{煤粉理论生成 NO 量}} \times 100\%,$$

$$f_{\text{vol}} = \frac{\text{挥发分实际生成 NO 量}}{\text{煤粉理论生成 NO 量}} \times 100\%.$$

2.1 NO 转化率和过量空气系数 的关系

图 2 (a) 为神木和新汶煤粉燃烧时的转化率曲线. 可以看出, NO 的转化率随着过量空气系数 的增大而提高. 首先神木固定碳和挥发分的比例 (FC/V) 大于新汶煤粉, 所以在燃烧时神木煤粉转化率小于新汶煤粉^[6,7]; 其次, 神木煤粉自身碱金属和碱土金属含量都大于新汶煤粉, 它们对 NO 具有催化还原作用, 这些也使得神木煤粉的转化率低于新汶煤粉的转化率^[8].

图 2 (b) 为神木和新汶制得焦炭燃烧时 NO 的转化率曲线. 可以看出, 随着过量空气系数 的增大, NO 的转化率提高. 首先新汶焦炭中含 N 远大于神木焦炭中的含量, 在相同的燃烧条件下, 新汶焦炭燃烧产生的 NO 量远大于神木焦炭产生的 NO 量; 其次, 新汶煤热解后得到的焦炭成块状, 而神木焦炭则成粉末状, 新汶焦炭的比表面积远小于相同条件产生的神木焦炭的比表面积, 因此可以得出新汶焦炭的转化率大于神木焦炭的转化率.

图 2 (c) 为神木和新汶煤粉热解出来的挥发分燃烧时 NO 的转化率曲线. 可以看出, 挥发分的转化率也随着过量空气系数 的提高而增大. 增大的趋势较焦炭燃烧时相对陡峭一些, 而且转化率相对较高, 这可能是由于烟煤含挥发分较多, 新汶煤粉的挥发分含量大于神木煤粉挥发分含量, 试验表明, 挥发分单独燃烧时其含量越高, NO 的转化率就越高, 低阶煤的 NH_3/HCN 大于高阶煤的 NH_3/HCN ^[9], HCN 主要向 NO 转化, 而 NH_3 则主要向 N_2 转化^[1], 这也使得在相同温度下神木煤粉的挥发分转化率小于新汶煤粉的挥发分转化率.

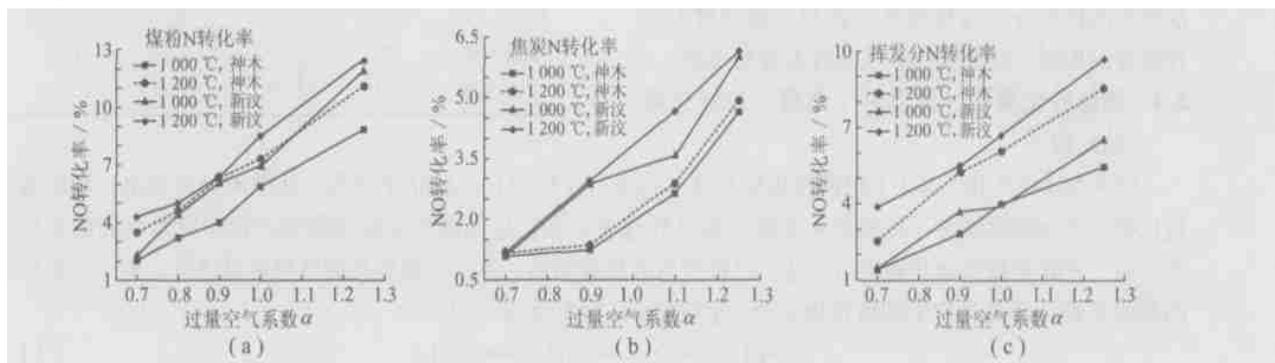


图 2 煤粉、焦炭和挥发分燃烧时 NO 和过量空气系数的关系

Fig. 2 Relationship of NO and α in the combustion of bituminous coals, chars and volatiles

2.2 温度对 NO 转化率的影响

由图 2 可以看出, 煤粉燃烧的温度越高, NO 的转化率就越高; 挥发分燃烧时和煤粉燃烧有相同的趋势, 烟煤挥发分中 HCN 在 1 000 和 1 200 下相差不大, 但是 NH_3 却有所降低, 使得高温下 NH_3/HCN 降低^[10], NO 转化率升高; 焦炭燃烧时, 温度越高, NO 的转化率也越高, 首先温度的提高促进了 NO 的生成^[2], 其次在高温条件下, 温度的提高也使焦炭的表面积黏结而减少^[7], NO 的转化率则随着表面积的减少而增加^[3].

2.3 挥发分和焦炭对烟煤粉燃烧时 NO 生成的相对贡献

如图 3 (a) 所示, 1 000 下神木煤粉燃烧时, 在 $\alpha < 1$ 的情况下, 由挥发分产生的 NO 都大于焦炭产生的 NO 量, 由挥发分产生的 NO 量最大可达到煤粉总量的 70 %, 但在 $\alpha > 1$ 的情况下, 由焦炭产生的 NO 增加很多, 表明焦炭对气氛变化非常明显, 在氧化性气氛下焦炭 N 产生的 NO 增加的趋势比挥发分明显, 二者的贡献差别减小. 在 1 200 时 (图 3 (b)), 在还原性气氛下, 挥发分产生的 NO 远大于焦炭产生的 NO, 达到 80 % 左右; 在氧化性气氛下这种趋势减弱. 但是 1 200 条件下挥发分的相对贡献比 1 000 条件下大.

图 3 (c) 为新汶煤粉燃烧时挥发分和焦炭的相对贡献的比较, 1 000 时虽然挥发分产生的 NO 都大于焦炭, 但二者相差不大. 而在 1 200 时 (图 3 (d)), 二者的贡献却有明显的差别, 由挥发分产生的 NO

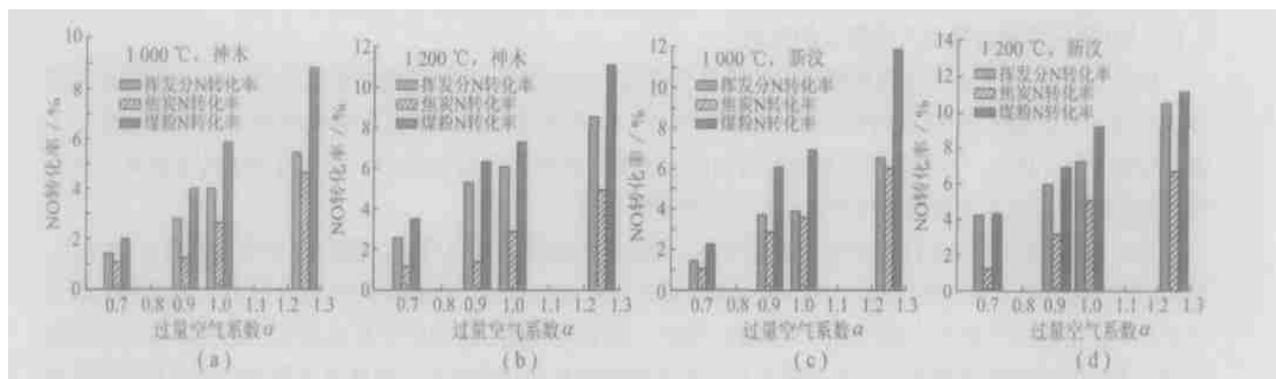


图 3 神木和新汶煤粉燃烧时挥发分和焦炭的相对贡献

Fig. 3 The relative contribution of volatile-N and char-N in the combustion of Shenmu and Xinwen at 1 000 and 1 200
都远大于焦炭, 挥发分的贡献超过了 80%, 这也说明在高温条件下挥发分的贡献相对更大一些。

对比图 3 (a), (b) 和 (c), (d) 可以看出, 神木煤和新汶煤的挥发分的相对贡献不同, 神木煤挥发分的相对贡献都大于新汶煤粉, 这是因为神木煤粉的挥发分 N 与焦炭 N 都大于相应温度下新汶煤粉的挥发分 N 与焦炭 N (表 3), 致使神木煤挥发分的相对贡献都大于新汶煤挥发分的贡献。

表 3 N 的分配比例

Table 3 Distribution of N in the chars and volatiles

项 目	1 000		1 200	
	神木	新汶	神木	新汶
挥发分 N/ %	71.3	56.3	76.7	58.3
焦炭 N/ %	28.7	43.7	23.3	41.7
挥 N/ 焦 N	2.48	1.29	3.27	1.40

2.4 煤粉转化率和 (挥发分 + 焦炭) 总转化率的比较

图 4 为 1 000 和 1 200 时两种煤粉与其 (挥发分 + 焦炭) 总转化率之差, 从图 4 可以看出, 煤粉的转化率小于分解燃烧时 (挥发分 + 焦炭) 的总转化率之和, 这是因为煤粉在燃烧过程中挥发分和焦炭相互作用, 首先是挥发分开始析出, 这个过程放出的热量加热了焦炭, 使焦炭的燃烧更易进行; 其次在焦炭的表面 C 原子活性位产生的络合物又会与生成的 NO 发生反应^[11,12]:



使煤粉最终产生的 NO 的转化率小于分解燃烧的总转化率。

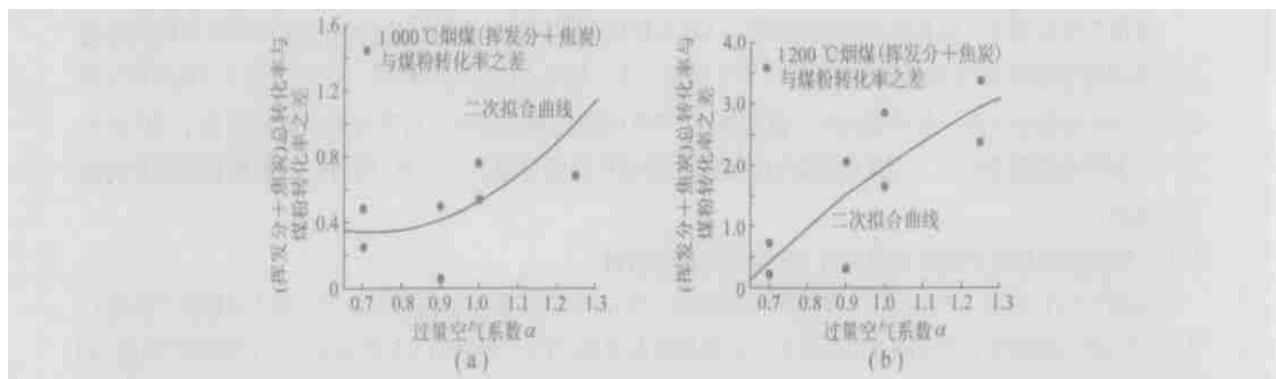


图 4 1 000 和 1 200 烟煤粉与 (挥发分 + 焦炭) 总转化率的比较

Fig. 4 The comparison of the percent conversion between the coal-N and the volatile-N + char-N at 1 000 and 1 200

由图 4 得出氧化性气氛越强, 挥发分和焦炭在煤粉燃烧时的相互作用越强, 而还原性气氛越强, 挥发分和焦炭的相互影响相对较弱。1 200 的误差曲线近似直线, 也说明氧化性气氛越大相互作用越明显。

3 结 论

(1) 研究了挥发分和焦炭单独燃烧以及煤粉燃烧时 NO 的生成规律, 对于烟煤而言, 挥发分 N 产生的 NO 是烟煤燃烧时的主要来源。

(2) 过量空气系数对煤粉 焦炭和挥发分燃烧时影响很大, 煤粉 焦炭和挥发分燃烧时, NO 的转化率随着 的增加而增加。

(3) 温度对 NO 的转化率有大致相同的影响, 温度越高, 煤粉 焦炭和挥发分的 NO 转化率越高。

(4) 在还原和氧化性气氛下, 挥发分和焦炭对煤粉燃烧时产生的 NO 有不同的贡献, 温度越高 还原性气氛越强时, 挥发分的相对贡献越大。

(5) 挥发分和焦炭燃烧过程中 NO 生成时二者会发生相互作用, 结果煤粉燃烧时 NO 的转化率小于挥发分和焦炭单独燃烧时的总转化率; 氧化性气氛越强, 挥发分和焦炭在煤粉燃烧时的相互作用越强。

参考文献:

- [1] Shinji Kambara, Takayuki Takarada, Masaru Toyoshima. Relation between functional forms of coal nitrogen and NO_x emissions from pulverized coal combustion [J]. Fuel, 1995, 74: 1 247 ~ 1 253.
- [2] Mark Thomas K. The release of nitrogen oxides during char combustion [J]. Fuel, 1997, 76: 457 ~ 473.
- [3] Maria J Lazaro, Jose V Ibarra, Rafael Moliner. The release of nitrogen during the combustion of coal chars the role of volatile matter and surface area [J]. Fuel, 1996, 75: 1 014 ~ 1 024.
- [4] 郑 瑛, 王海彬, 史学锋. 煤粉燃烧过程中 SO₂和 NO_x生成规律的研究 [J]. 煤炭转化, 1998, 21: 46 ~ 48.
- [5] 祁海鹰, 李宇红, 田长福. 高温低氧燃烧条件下氮氧化物的生成特性 [J]. 燃烧科学与技术, 2002, 8: 17 ~ 22.
- [6] 毛健雄, 毛健全. 煤的清洁燃烧 [M]. 北京: 科学出版社, 1998. 223 ~ 227.
- [7] 岑可法, 姚 强, 骆仲决. 高等燃烧学 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2000. 584 ~ 587.
- [8] Yasuo Ohtsuka, Wu Zhiheng, Edward Furimsky. Effect of alkali and alkaline earth metals on nitrogen release during temperature programmed pyrolysis of coal [J]. Fuel, 1997, 76: 1 361 ~ 1 367.
- [9] 应凌俏, 曹欣玉, 牛志刚. 烟煤热解过程中氮的释放特性研究 [J]. 煤炭学报, 2004, 29 (1): 101 ~ 104.
- [10] 曹欣玉, 牛志刚, 应凌俏. 无烟煤燃料氮的热解析出规律 [J]. 燃料化学学报, 2003, 31: 538 ~ 542.
- [11] Yasuo Ohtsuka, Wu Zhiheng. Nitrogen release during fixed-bed gasification of several coals with CO₂: factors controlling formation of N₂ [J]. Fuel, 1999, 78: 521 ~ 527.
- [12] Alejandro Molina, Eric G Eddings, Davie W. Pershing Nitric oxide destruction during coal and char oxidation under pulverized-coal combustion conditions [J]. Combustion and Flame, 2004, 136: 303 ~ 312.

本刊讯 为了缩短出版周期, 本刊于 2005 年由 128 页增至 136 页, 欢迎广大作者踊跃投稿。