

孟德润,周俊虎,赵翔,等. O_2/CO_2 气氛下氮反应机理的研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(8): 1011 - 1014

MENG Derun, ZHOU Junhu, ZHAO Xiang, *et al.* Research on reaction mechanism of nitrogen in O_2/CO_2 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(8): 1011 - 1014

O_2/CO_2 气氛下氮反应机理的研究

孟德润*, 周俊虎, 赵翔, 赵晓辉, 刘彦, 杨卫娟, 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, 杭州 310027

收稿日期: 2004-12-08 修回日期: 2005-03-07 录用日期: 2004-03-17

摘要: 选取 CH_4 、 O_2 、 CO_2 、Ar、NO、 NH_3 等气体, 作为混合气和煤粉一起送入一维沉降炉内, 以模拟 O_2/CO_2 气氛下煤中燃料氮、循环 NO 以及二者的相互作用对 NO 排放的影响。结果显示, 在还原性气氛下 NH_3 、HCN、 CH_4 、CO 与循环 NO 间的反应是 NO 排放下降的主要因素, 且煤焦与 NO 的异相反应、吸附反应对 NO 的降解效果要明显高于氧化性气氛, 同时, CO_2 体积分数的增加使得燃料中氮的氧化率升高, 循环 NO 的降解率下降; 氧化性气氛下随 CO_2 体积分数的增加, 燃料中氮的氧化率也增加, 但循环 NO 的降解率升高。当 CO_2 体积分数不变时, 其对 NO 降解的作用随循环 NO 体积分数的增加愈加明显, 在循环 NO 也不变且 CO_2 体积分数较低时, 随过量空气系数的增加, 循环 NO 的降解率下降, 而 CO_2 体积分数较高时则出现相反情况。

关键词: 氮氧化物; O_2/CO_2 ; NO

文章编号: 0253-2468(2005)08-1011-04 中图分类号: X701.7 文献标识码: A

Research on reaction mechanism of nitrogen in O_2/CO_2

MENG Derun*, ZHOU Junhu, ZHAO Xiang, ZHAO Xiaohui, LIU Yan, YANG Weijuan, CEN Kefa

National Key Lab of MOE Clean Energy and Environment Engineering, Institute for thermal Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China

Received 8 December 2004; received in revised form 7 March 2005; accepted 17 March 2005

Abstract: The experiment sends gases mixture, which includes CH_4 、 O_2 、 CO_2 、Ar、NO、 NH_3 , and coal into one dimension drop-tube furnace to simulate coal combustion in O_2/CO_2 . The effect of fuel nitrogen recycled NO concentration and their interactions on NO emission are discussed respectively. The experiment result shows in reducing mood the homogeneous reaction between NH_3 , HCN, CH_4 , CO and recycled NO are major factors that can decrease NO emission when coal combusts in O_2/CO_2 . And the heterogeneous reaction and adsorption reaction of carbon and NO have a better effect than in oxidization atmosphere. With the concentration of CO_2 increasing, oxidization ratio of fuel nitrogen increase but the reduction ratio of recycled NO decrease in oxidization atmosphere and increase in reducing atmosphere. When concentration of CO_2 keeps at a constant, the effect of NO deoxidation increase with the concentration of recycled NO increasing. When concentration of recycled NO keeps at a constant, with the excess air ratio increasing, low concentration of CO_2 is more favorable for NO deoxidation, but high concentration of CO_2 has negative effect on NO deoxidation.

Key words: nitrogen oxide; O_2/CO_2 ; NO

1 引言(Introduction)

煤燃烧产生的 NO 对环境的危害已引起越来越多的关注。在 O_2/CO_2 这种新型燃烧方式下, 不但 NO 的排放量比在常规空气气氛下燃烧减少 1/3, 同时还可以控制 SO_2 和回收 CO_2 ^[1]。因此, 该技术有可能实现大气污染物的零排放, 具有较高的技术和经济意义。由于该技术现正处于试验研究与示范工程阶段, 对于在 O_2/CO_2 气氛下氮反应机理的研究还不是很

多。国外一些学者研究了 O_2/CO_2 气氛下化学当量和温度对 NO 排放的影响^[2], 认为 O_2/CO_2 气氛中 NO 的生成量随温度的变化比较缓慢, 且生成量远低于空气气氛。国内一些学者则研究了 O_2/CO_2 气氛下 NO_x 的排放特性以及 CO 对 NO 排放特性的影响^[3,4], 认为 CO 对 NO 的还原作用非常重要; 但实验条件主要局限在煤粉堆积状态及 700 ~ 1 000 K 下, 与实际燃烧条件差距较大, 而且没有考虑 CO_2 体积分数变化对 NO_x 排放的影响和其中的反应机理。

作者简介: 孟德润(1979—), 男, 博士研究生, E-mail: mengderun@yahoo.com.cn; * 通讯作者(责任作者)

Biography: MENG Derun (1979—), male, Ph. D. candidate, E-mail: mengderun@yahoo.com.cn; * Corresponding author

本实验是在一维沉降炉上,炉内温度 1100 时,对多种不同气氛下,CO₂ 体积分数变化对燃料氮氧化的影响,循环 NO 体积分数变化以及燃料氮和循环 NO 相互作用对 NO 排放的影响进行了研究,进一步确定了影响 NO 生成的各个环节的反应机理.本研究对于如何有效控制燃煤过程中 NO 的排放,具有十分重要的意义.

2 实验系统及内容(Description of experiments)

实验采用的一维沉降炉如图 1 所示.加热元件为硅碳棒、受热原件为刚玉管,刚玉管规格为内径 60 mm、长度 1.2 m,温控范围是 800 ~ 1 300 ,实验时采用铂铑-铂热电偶测量炉内温度.实验由转子流量计控制气体流量,气体按照比例进入混合室内充分混合,待炉温升至所需温度后通入炉内,煤粉通过螺旋给粉器送入,使用 MLT4 型烟气分析仪实时监测烟气中 NO、CO₂ 等气体的体积分数.

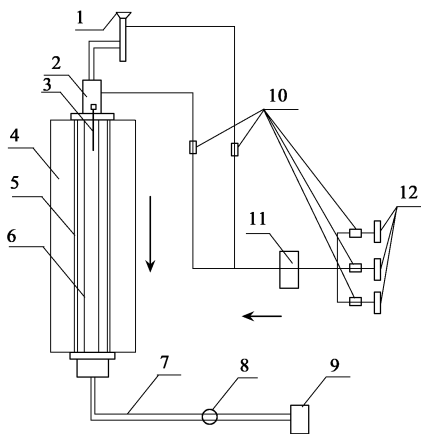


图 1 一维沉降炉热态试验台

1. 给粉器;2. 混合段;3. 热电偶;4. 保温层;5. 硅碳棒;6. 刚玉管;7. 取样枪;8. 抽气泵;9. 烟气分析仪;10. 流量计;11. 气体混合器;12. 各气体钢瓶(O₂/CO₂/Ar)

Fig. 1 Experimental system

为了模拟燃烧条件,实验中使用 CH₄ + NH₃ (体积分数为 98.72 : 1.28) 来代表挥发份,在 O₂、CO₂、Ar、NO(循环氮)组成的氧化性气体中燃烧,同时配有少量的无烟煤煤粉(Vad 3.26%,FCad 75.15%,Nad 0.68%)作为含氮的固定炭.对该燃烧方式下煤粉的燃烧过程中,气固两相含氮物质对 NO 析出影响进行分析,同时分析循环烟气中 CO₂、NO 对最终 NO 排放的作用.具体的实验工况为:单独分析循环 CO₂ 的体积分数对燃料中氮向 NO_x 转化的影响,

选择 CH₄ + NH₃ (体积分数为 98.72 : 1.28) 混合气携带煤粉,在成分为 O₂、CO₂、Ar 的氧化性气体中燃烧,温度控制在 1 100 ,过量空气系数 分别为 0.6、1.0、1.2,CO₂ 体积分数在 0 至 60 % 范围内变化.单独分析循环氮在甲烷燃烧中的降解特性,使用 CH₄ (100 %) 为燃料气,氧化性气体为 O₂、CO₂、Ar、NO,温度控制在 1 100 ,过量空气系数 分别为 0.6、1.0、1.2,CO₂ 体积分数在 0 至 60 % 范围内变化,NO 体积分数分别为 200 × 10⁻⁶、900 × 10⁻⁶. 综合燃料中氮与循环氮相互作用对 NO 生成率的影响,燃料气为 CH₄ + NH₃ (体积分数为 98.72 : 1.28),氧化性气体为 O₂、CO₂、Ar、NO,温度控制在 1 100 ,过量空气系数 分别为 0.6、1.2,CO₂ 体积分数控制在 40 %,NO 体积分数分别为 200 × 10⁻⁶、600 × 10⁻⁶、900 × 10⁻⁶,对加入煤粉和不加煤粉的情况进行对比.

3 实验结果(Experimental results)

3.1 CO₂ 体积分数对燃料中氮向 NO 转化的影响

燃料氮转化率定义为:

$$E_N = (N_{\text{emission}}/N_{\text{fuel}}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, N_{emission} 为所测排气中 NO_x 含氮原子数, N_{fuel} 为燃料中含氮原子数. CO₂ 的体积分数对燃料中氮转化的影响(图 2)可以归纳为:对于同一过量空气系数,不加煤粉的情况下,随 CO₂ 的增加,挥发份氮的氧化有增加的趋势,但增加很有限;而在有煤粉加入的情况下则氮的氧化率均随 CO₂ 的体积分数的降低而降低,其主要原因可能是局部大量生成的 CO 使产生的 NO 被还原^[5].

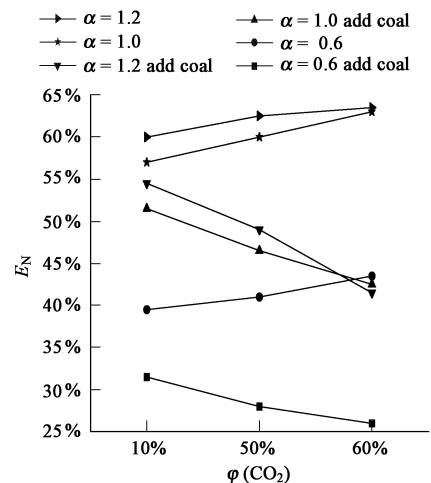


图 2 CO₂ 体积比对燃料氮的影响

Fig. 2 Effect of CO₂ concentration on fuel nitrogen

对于同一 CO₂ 体积分数,随过量空气系数的增加,挥发份氮的转化率要大幅度增加.当过量空气系数由 0.6 分别上升至 1.0、1.2 时,随着 CO₂ 由 10% 增加到 60%,NO 生成依次由 39.5% 上升为 43.5%、由 57% 上升为 63%、由 60% 上升为 63.5%.这主要是含氧量的增加,导致越来越多的挥发份氮被氧化为 NO.煤粉的加入使得氮的氧化率降低,这种作用对不同的过量空气系数,表现程度不同,当 $\alpha = 0.6$ 和 $\alpha = 1.0$ 时,煤粉的作用要明显高于 $\alpha = 1.2$ 的情况.

3.2 循环氮的降解对 NO 排放的影响

O₂/CO₂ 气氛下,从尾部循环的烟气中包括一定体积分数的 NO,循环 NO 的行为也将受到 CO₂ 的影响,并影响到 NO 的最终排放量.NO 降解率定义为:

$$E_{N_2} = (1 - E_{\text{emission}}/N_{\text{recycled}}) \times 100\% \quad (2)$$

式中, E_{emission} 为所测排气中 NO 的含氮原子数, N_{recycled} 为循环 NO 中的含氮原子数.

循环 NO 的还原降解作用在不同炉内情况下表现出不同的特性(图 3):在同一 CO₂ 体积分数下,随循环 NO 体积分数的增加而升高;当 CO₂ 体积分数较低时,随过量空气系数的增加,NO 的降解率不断下降,但是在 CO₂ 体积分数增加到 40% 时,NO 的降解率随过量空气系数的增加反而升高.

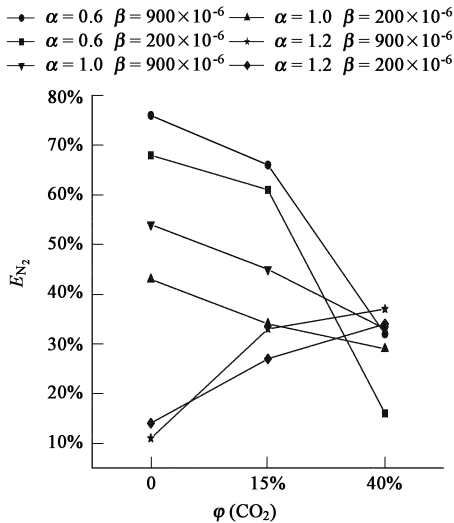


图 3 循环 NO 降解对 NO 排放的影响

Fig. 3 Effect of cycle NO on NO emission

在同一过量空气系数下,随 CO₂ 体积分数的变化,还原性气氛和氧化性气氛下的降解率的变化趋势不同.在 $\alpha = 0.6$ 的情况下,随 CO₂ 体积分数的增加,NO 的降解有下降的趋势.如图 3 所示,NO 循环体积分数为 200×10^{-6} 的情况下,当 CO₂ 体积分数由

0 升为 15%、40% 的过程中,NO 降解率依次降为 68.1%、61.3% 及 16.3%,说明在还原性条件下 CO₂ 体积分数的提高对 NO 的降解有负面作用;当循环 NO 增至 900×10^{-6} 时,在 CO₂ 体积分数由 0 增至 40% 的过程中,相应的 NO 降解率依次变化为: 75.1%、65.3% 及 31.3%,CO₂ 对 NO 降解作用随循环 NO 体积分数的提高而增强.而 $\alpha = 1.2$ 时,在循环 NO 为 200×10^{-6} 、CO₂ 体积分数为 0 时,NO 的降解率只有 13.1%,随着 CO₂ 体积分数由 0 逐渐增加到 40%,NO 降解率提高到 35.3%.从而可知,在氧化性条件下,CO₂ 体积分数的提高促进了 NO 的降解,减弱了 NO 的排放^[4].当循环 NO 体积分数由 200×10^{-6} 增加至 900×10^{-6} 时,NO 降解率同样也随之增加.

3.3 燃料中氮与循环氮的相互作用对 NO 排放的影响

以上分析是分别针对燃料中氮和循环氮进行的,以下对两者综合影响进行分析(图 4).此时定义 N 的氧化率为:

$$E_{NO} = N_{\text{emission}} / (N_{\text{recycled}} + N_{\text{fuel}}) \times 100\% \quad (3)$$

式中, N_{emission} 为所测 NO 含氮原子数, N_{recycled} 为循环 NO 中含氮原子数, N_{fuel} 为燃料中含氮原子数.

由图 4 可见,在同一循环 NO 体积分数下,随过量空气系数的增加,N 的氧化率增加;在过量空气系数小于 1 的还原性气氛下,N 氧化率较低.在循环 NO 体积分数为 200×10^{-6} 、 $\alpha = 0.6$ 的情况下,添加煤粉后 N 的氧化率从 38% 降为 27%,增加到 1.2 后氧化率从 27% 上升到 52.5%,去掉煤粉后 N 的氧化率又从 52.5% 上升到 59%.

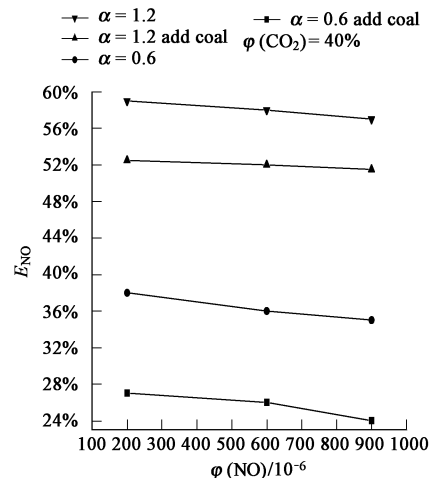


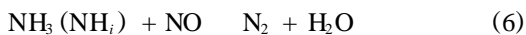
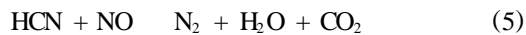
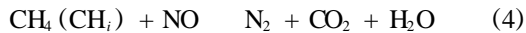
图 4 燃料中氮 - 循环氮相互作用对 NO 排放的影响

Fig. 4 Effect of interaction of fuel nitrogen and cycle nitrogen on NO emission

4 分析及讨论(Discussion)

下面分别就还原性和氧化性两种气氛分析 NO 降解的影响因素。

1) < 1 的情况下,挥发份中的 NH_3 、 CH_4 以及焦氮中析出的 HCN 、 NH_3 等活性分子在还原性气氛下与循环 NO 之间发生如下均相反应,实现对 NO 的降解。



式(4)中, i 为 1,2,3,4;式(6)中, i 为 0,1,2,3。

除了和氧反应生成 CO,煤或煤焦还与气氛中较高体积分数的 CO_2 反应生成大量 CO,CO 在高温下对煤焦与 NO 的异相反应具有显著的催化作用;同时 CO 在煤焦催化作用下会发生直接还原 NO 的反应^[6]。另外,在 CO 和煤焦的作用下,能够促进煤焦表面活性吸附因子(-C)的增多,发生吸附反应,从而增强煤焦对 NO 的还原反应。实验中加入煤粉后引起 NO 降解率的升高,其原因就是发生了异相反应和吸附反应。

还原性气氛下上述反应的发生,促进了 NO 的还原,提高了 NO 的降解率,有利于 NO 的降解。但由于 CO_2 的辐射吸收性较强,随着还原性气氛下 CO_2 体积分数的增加,会引起炉内热不稳定性的增强,还原反应强度的降低,反而减弱了 NO 的降解速率,因此,在还原性条件下 CO_2 体积分数的提高对 NO 的降解有负面作用,这与文献[7]的研究结果相符合。

2) > 1 的情况下,随过量空气系数的增加,含氧量增加,氧化性气氛变的越来越强,使得 CH_4 、C、CO 非常迅速地氧化为 CO_2 ,大部分 HCN 和 NH_3 被直接氧化生成 NO,使得 NO 的还原反应变得较弱,NO 的排放增加。因此在氧化性气氛下,尽管可以通过增加 CO_2 体积比,来降低 O_2 的体积分数,减轻氧化性气氛,但是单独调整 CO_2 体积分数其作用非常有限。异相反应和吸附反应在氧化性气氛对 NO 的降解作用大于 CO_2 体积变化的作用,所以当加入煤粉时,NO 的降解率有所升高。

5 结论(Conclusions)

1) 煤粉在 O_2/CO_2 气氛下燃烧时,还原性气氛下

NH_3 、 HCN 、 CH_4 、CO 与循环 NO 间的均相反应是 NO 排放下降的最主要因素,但 CO_2 体积分数的增加使得燃料中氮的氧化率升高,但循环 NO 的降解率下降;氧化性气氛下随 CO_2 体积分数的增加,燃料中氮的氧化率也增加,循环 NO 的降解率升高。

2) 煤焦与 NO 的异相反应、吸附反应在还原和氧化 2 种气氛下均会促进 NO 的降解;但在还原性气氛的效果要明显高于氧化性气氛下的结果。

3) CO_2 体积比不变的情况下,其对 NO 降解的促进作用随循环 NO 体积分数的增加更加明显;在 NO 循环体积分数和 CO_2 体积分数不变的情况下,当 CO_2 体积分数较低时,随过量空气系数的增加,循环 NO 和总的 NO 降解率均下降,但是在 CO_2 浓度增加到 40% 时,NO 的降解率随过量空气系数的增加反而升高。

参考文献(References):

- [1] Croiset E, Thambimuthu K V. NO_x and SO_2 emissions from O_2/CO_2 recycle coal combustion[J]. Fuel, 2001, 80:2117—2121
- [2] Okazaki k, Ando T. NO_x reduction mechanism in coal combustion with recycled CO_2 [J]. Energy, 1997, 22(2-3): 207—215
- [3] Yü Y, Yan W P, Liu Y F, *et al.* Experimental investigation on effect of O_2 , CO_2 concentrations on NO emission in O_2/CO_2 combustion [J]. Journal of North China Electric power University 2004, 31(2): 28—31 (in Chinese)
- [4] Wang H, Dong X W, Qiu J R, *et al.* NO_x formation characteristics of coal in O_2/CO_2 mixtures [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29(5): 458—462 (in Chinese)
- [5] Wang C S, Berry G F, Chang K C, *et al.* Combustion of pulverized coal using waste carbon dioxide and oxygen [J]. Combustion and Flame, 1988, 72:301—310
- [6] Hu Y, Kobayashi N. The reduction of recycled- NO_x in coal combustion with O_2 /recycled flue gas under low recycling ratio [J]. Fuel, 2001, 80:1851—1855
- [7] Hu Y, Natio S, Kobayashi N, *et al.* CO_2 , NO_x and SO_2 emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases [J]. Fuel, 2000, 79:1925—1932

中文参考文献:

- [3] 于 岩,阎维平,刘彦丰,等. O_2/CO_2 气氛下 O_2 , CO 对 NO 排放特性影响的实验研究[J]. 华北电力大学学报, 2004, 31(2): 28—31
- [4] 王 宏,董学文,邱建荣,等. 燃煤在 O_2/CO_2 方式下 NO_x 生成特性的研究[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(5): 458—462