

# 水煤浆挥发分再燃对 NO 还原的影响

孟德润, 周俊虎, 赵翔, 杨卫娟, 周志军, 刘建忠, 岑可法  
(能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江省 杭州市 310027)

## Influence of Coal Water Slurry Volatile Reburning on NO Reduction

MENG De-run, ZHOU Jun-hu, ZHAO Xiang, YANG Wei-juan, ZHOU Zhi-jun, LIU Jian-zhong, CEN Ke-fa  
(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization (Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

**ABSTRACT:** The homogeneous mechanism of volatile was a major concern when coal water slurry (CWS) was used as reburning fuel. Influences of volatile reburning on NO<sub>x</sub> reduction such as coal rank, coal water slurry concentration, oxygen concentration of flue gas, reburning zone temperature, particle size, were investigated. Reburning zone was simulated on a fixed bed reactor with a synthetic flue gas consisting of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO and Ar. The result show the NO reduction ratio is closely correlated with parent coal rank. For coals contain equivalent volatile matter content, the more high nitrogen content, the more high NO reduction ratio. The content of volatile matter and NO reduction ratio benefit from higher reburning zone temperature; Oxygen concentration of flue gas has an important effect on NO reduction, with oxygen concentration increasing NO reduction ratio decrease significantly; NO reduction ratio finitely increase when small particle size used.

**KEY WORDS:** NO<sub>x</sub>; reburning; volatile matter; coal water slurry

**摘要:** 为了解水煤浆再燃过程中均相还原反应效果的影响因素, 在固定床反应器上, 利用合成烟气模拟再燃区环境, 对不同煤种的水煤浆, 在不同的浓度、再燃区温度、氧气浓度、颗粒粒径对挥发分再燃效果的影响进行了研究。实验结果显示: 挥发分的再燃效果随着水煤浆浓度的降低而升高, 随着煤阶的降低而增加。另外, 挥发分含量相同, 含氮量高的再燃效果要好一些。再燃区反应温度的升高有益于水煤浆挥发分的释放以及再燃反应。挥发分作为再燃燃料时, 再燃区烟气含氧量的影响最大, 再燃效果随含氧量的增加而降低。制浆原煤粒径的大小对挥发分再燃的效果有所影响, 随粒径的减少再燃效果略有增加。

**关键词:** NO<sub>x</sub>; 再燃; 挥发分; 水煤浆

## 0 引言

再燃是国内外目前广泛应用的一种NO<sub>x</sub>排放控

制技术, 再燃使用的燃料有天然气、煤粉、煤焦、油、水煤浆、生物质等, 对于煤粉和气体燃料的实验和数值模拟已经有较多的研究<sup>[1-6]</sup>。煤粉和水煤浆的再燃反应原理都是由均相还原反应和煤焦与NO的异相还原反应两部分组成。均相反应是指挥发分中CH<sub>i</sub>与NO间的相互反应, 燃料中的氮, 在还原性气氛下通过反应NH<sub>3</sub>+NO→N<sub>2</sub>增强均相还原作用。异相反应主要是NO吸在焦炭的内外表面, 与焦炭的内外表面发生的化学反应。再燃区的烟气一般在1000℃以上, 水煤浆的加热速度较大, 挥发分的析出时间会在10ms左右, 如果停留时间过短, 挥发分的析出将在焦表面形成一个气膜, 阻碍NO与焦异相反应的进行<sup>[7]</sup>, 这样, 挥发分还原NO的均相反应就具有重要贡献。目前对影响水煤浆再燃和挥发分还原NO<sub>x</sub>实验的研究<sup>[8-9]</sup>不多, 文中对不同煤种的水煤浆, 在不同的再燃区温度、氧气浓度、颗粒粒径、对挥发分再燃效果的影响进行了研究。

## 1 实验装置简介

实验中用到的实验装置如图1所示, 利用管式加热炉对研究的样品加热。首先在第1根陶瓷管中通进纯的Ar, 流量为总的烟气流量的50%左右, 使第1根陶瓷管内保持在还原性气氛, 然后进入第2根陶瓷管。在第2根陶瓷管中经过混气系统通入其余的Ar、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、NO的混合气体。由于2股气体的气源压头相等, 而混气系统的流阻比第1根陶瓷管大的多, 压力损失大, 所以第1根管内的压力比第2根管内的压力高, 气体不会倒流。电炉加热到预定温度, 保温一段时间后, 将水煤浆样快速置于第1根陶瓷管的高温段热解, 热解出来的挥发分以Ar为载体进入第2根陶瓷管中与烟气混合进行

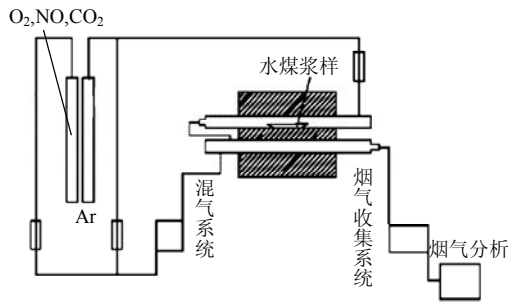


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental system

再燃反应。烟气第 2 根陶瓷管稳定高温段的停留时间大约是 0.4 s。

在实验前，系统流通管路用模拟烟气进行 5 min 吹扫，待烟气分析仪显示参数稳定，将盛有燃料的 97 mm 瓷舟送入反应器高温段，然后开始实验。实验采用的水煤浆样是由神华煤、兖州煤、长广煤、B 煤、阳泉煤，台山煤制成，其中煤粉定义为 100% 浓度的水煤浆。神华煤的粒径分别为 75、50、38 μm，其余煤粉粒径为 50 μm 煤质分析数据分析见表 1。实验中模拟主燃区来流烟气组成为： $\varphi(\text{CO}_2) = 16\%$ ， $\varphi(\text{NO}) = 0.05\%$ ， $\varphi(\text{O}_2) = 0\%、2\%、4\%、6\%$ ，其余为 Ar 平衡气体。采用 ROAEMOUNT 烟气分析仪进行在线监测尾部烟气成分，O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 NO 的测量精度分别为 ±0.25%、±1% 和  $1.5 \times 10^{-3}\%$ ，由于实验中 NO<sub>2</sub> 数量较少，故只考虑 NO。

表 1 试验样品的工业分析与元素分析

Tab. 1 Proximate analysis and ultimate analysis of sample

煤种	元素分析 $w_{ar}/\%$				
	C	H	N	S	O
长广	70.0	3.78	1.2	4.52	4.83
B 煤	56.62	3.76	0.92	0.84	10.2
阳泉	70.2	2.58	1.08	0.76	5.19
台山	42.02	2.28	0.44	7.28	1.66
神华	64.06	3.22	0.93	0.66	12.27

煤种	工业分析 $w_{ar}/\%$			
	M	A	V	FC
长广	2.93	20.74	40.21	36.12
B 煤	2.88	24.78	27.32	45.02
阳泉	2.22	17.97	9.07	70.74
台山	2.07	44.25	10.91	42.77
神华	5.7	13.16	27.64	53.50

## 2 试验结果与分析

### 2.1 煤种及水煤浆浓度的影响

从图 2 中可以看出在 1000 °C、 $\varphi(\text{O}_2) = 2\%$  浓度下，随制浆原煤中挥发分含量的增强，即随着煤阶的降低，挥发分再燃脱硝效果增加。挥发分越大的煤种，产生 CH<sub>3</sub> 基的数量也较多，对于再燃还原 NO 就越有利。另外阳泉与台山的挥发分含量接近，而前者的挥发分再燃效果要高，可能是阳泉煤中含 N

量高于台山煤，导致挥发分中含 N 基团增加，而含 N 丰富的挥发分在还原性气氛下具有较强的 NO 还原能力，因此挥发分中的 HCN 和 NH<sub>3</sub> 含量越多，越有利于挥发分均相还原 NO<sup>[10]</sup>，挥发分和含 N 量的不同均是导致再燃还原 NO 效率不同的主要原因。

从图 2 中还可以看出，随着煤浆浓度的降低，煤浆中的水份增加，挥发分再燃脱硝率升高。主要原因如下：①水分先汽化为水蒸汽，水蒸汽的析出会打开封闭的孔隙，焦炭的表面积和孔容积变大，有助于减小挥发分析出的阻力，增加挥发分的释放量；②水蒸汽可以在高温下和焦炭反应生成另外的还原物 CO 和 H<sub>2</sub>，促进均相反应的进行，降低 NO 的排放量；③在高温下水蒸汽可以提供大量的 H 和 OH 自由基<sup>[9]</sup>，加速环状大分子结构的分解，促进 HCN、NH<sub>3</sub> 和 CH<sub>3</sub> 的形成<sup>[11]</sup>，增加 HCN、NH<sub>3</sub> 和 CH<sub>3</sub> 的释放量。同时 OH 有助于促进 HCN 的氧化反应，使得 HCN 快速转化为 N 原子，与 NO 发生还原反应<sup>[12-13]</sup>，降低 NO 的排放，提高再燃效果，因此水煤浆的浓度降低，挥发分再燃脱硝效果升高。

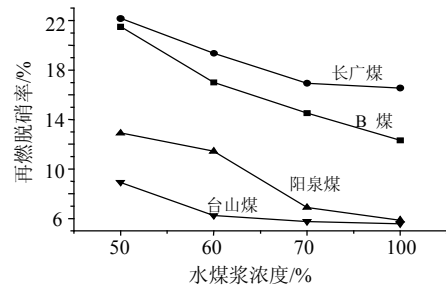


图 2 水煤浆浓度对挥发分再燃效果的影响

Fig. 2 Effect of CWS concentration on NO<sub>x</sub> reduction

### 2.2 再燃区温度的影响

从图 3 中可以看出在  $\varphi(\text{O}_2) = 2\%$  浓度下，随着温度的增加，挥发分再燃效果增加，这主要是因为随着温度的升高，一方面，挥发分的数量增加，同时大分子碳氢化合物分解生成 CH<sub>3</sub> 基，使得挥发分的还原性增强。随着温度的提高，HCN 和 NH<sub>3</sub> 的释放量均增加<sup>[14]</sup>，在还原性气氛下，随着还原性物质的增加，还原反应能够充分进行，再燃效果提高。另一方面，从化学反应动力学角度来说，在一定范围内，温度的升高将会促进反应的进行，由于再燃过程中处于贫氧富燃料的还原性气氛，温度越高，NO 的还原反应进行的越彻底，因此再燃区的温度对 NO 还原效果有很大的影响，在一定程度下提高再燃区的温度将会提高 NO 还原的效率。至于 B 和阳泉水煤浆两个温度下的脱硝率变化不大，其原因可能是它们释放的挥发分还原性物质的浓度在高温

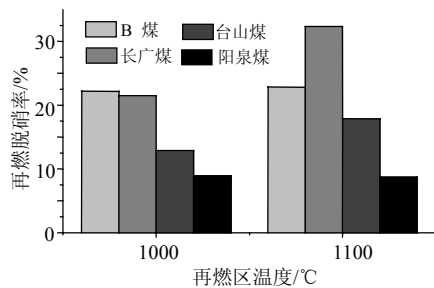


图3 再燃区温度的影响

Fig. 3 Effect of reburning zone temperature on NO<sub>x</sub> reduction

下受温度的影响比较小,因此造成随着温度的增加挥发分再燃效率变化不大。

### 2.3 烟气中含氧量的影响

从图4中可以看出,对于1000℃下,50%浓度的水煤浆, O<sub>2</sub>量的增加对再燃还原NO<sub>x</sub>的效果影响最为显著,随着烟气中含O<sub>2</sub>量的增加,再燃效果降低,一方面这是由于当再燃燃料一定,只有在有一定CH<sub>4</sub>基浓度的情况下,NO的还原反应才会顺利进行,当烟气中的O<sub>2</sub>含量增加时,挥发分中的CH<sub>4</sub>基较易和O<sub>2</sub>先发生反应,不易于保持一定的CH<sub>4</sub>基浓度,因而与NO发生还原反应的部分减少。另一方面再燃过程中NO和CH<sub>4</sub>反应生成HCN,随后生成的HCN和随挥发分释放的HCN发生下列氧化反应:  $\text{HCN} + \text{OH} \rightarrow \text{HO-CN} + \text{H}$ ,  $\text{HCN} + \text{OH} \rightarrow \text{HNCO} + \text{H}$ ,  $\text{HCN} + \text{O} \rightarrow \text{NCO} + \text{H}$ ,  $\text{HCN} + \text{O} \rightarrow \text{NH} + \text{CO}$ ,一旦反应完成,其含氮氧化产物将快速转化为氮原子<sup>[12]</sup>。当烟气中O<sub>2</sub>浓度较高时,大部分氮原子接下来不是与NO发生还原反应生成N<sub>2</sub>,而是被重新氧化为NO,造成了NO还原率的下降。

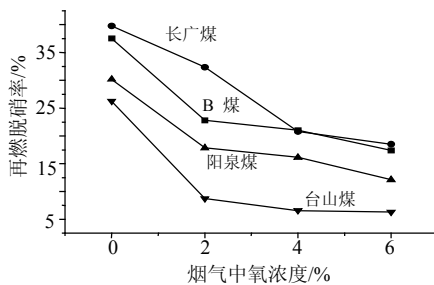


图4 氧气浓度的影响

Fig. 4 Effect of oxygen concentration on NO<sub>x</sub> reduction

### 2.4 制浆原煤粒径的影响

从图5可以看出在1000℃下,  $\varphi(\text{O}_2) = 2\%$ 浓度下,随着神华煤粒径的减小,再燃效果有所升高,小颗粒煤粉比表面积大大增加,而煤粉本身的热阻却减小,因而在加热时,水煤浆气流的温升速度较快,颗粒中心在整个过程平均温度较高,能迅速达到终温,挥发分能够更快地析出。同时,小颗粒煤

粉物质解离程度更好,挥发分呈上升趋势,含量升高。另外由于反应比表面积增大,焦与水蒸汽发生的反应速度变快,可以生成更多的CO和H<sub>2</sub>。而当颗粒较大时,在热解过程中升温速率相对较慢,颗粒内部可能存在一定的温度梯度,热解的发生和挥发分的形成都没有小颗粒迅速。另外靠近大颗粒中心处产生的热解的初始产物有相当一部分在颗粒内部向外的扩散过程中,可能在固相表面再次凝聚或聚合等二次反应而发生碳沉积,煤粒越大,沉积量越大,因而得到的热解产物就越少。对于小颗粒,由于其具有较大的比表面积和较小的内部扩散距离<sup>[15]</sup>,更有利于挥发分的释放而减小了二次反应的影响。因此使用较大颗粒煤粉制成的水煤浆的挥发分再燃还原NO效率低于细煤粉制成的水煤浆。

但是粒径的减小,脱硝效果提高的不多,这主要是水煤浆受热后,挥发分先被释放出,当10%~15%的煤粉脱挥发分后,挥发分氮才开始释放<sup>[16-17]</sup>,由于颗粒的细化,使得煤粉的特性有很大改善,挥发分析出的速率提高,这就意味着燃料中会有更多的含氮的官能团参加析出挥发分的反应,而生成较多的挥发分氮,从而燃料氮以气体形式析出更加完全,相反以焦氮形式存在的氮会减少。挥发分中氮化物进行氧化反应所需的活化能较低,其中的氮化物迅速与氧气反应,当氧气浓度较高时,会有更多的NO生成,使得NO的生成量短时间内急剧增加<sup>[18-19]</sup>,所以细颗粒水煤浆的脱硝率并没有提高很多。但煤粉颗粒越细小,制粉的电能将显著增加<sup>[20]</sup>,因此制浆时要综合考虑再燃效果和磨粉成本,合理选择煤粉细度。

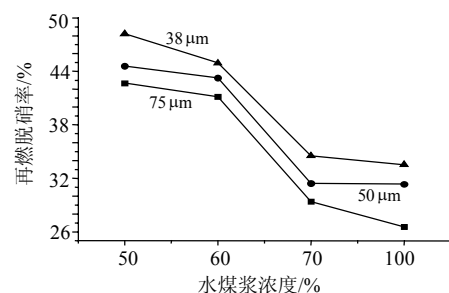


图5 颗粒粒径的影响

Fig. 5 Effect of particle size on NO<sub>x</sub> reduction

## 3 结论

(1)挥发分的再燃效果随着水煤浆浓度的降低而升高,随着煤阶的降低,挥发分再燃效果增加。另外挥发分含量相同,含氮量高的再燃效果要高一些。

(2)再燃区的反应温度、水煤浆挥发分成分的

释放以及再燃反应的影响较大,再燃效果随反应温度的增加而升高。

(3)挥发分作为再燃燃料时,再燃区烟气含氧量的影响最大。再燃效果随烟气中含氧量的增加而降低。

(4)制浆原煤粒径的大小对挥发分再燃的效果有影响,随粒径的减少再燃效果略有增加,但增加有限。

## 参考文献

- [1] Maly P M, Zamanasky V M, Ho L, et al. Alternative fuel reburning [J]. *Fuel*, 1999, 78(3): 327-334.
- [2] Smoot L D, Hill S C, Xu H. NO<sub>x</sub> control through reburning [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1998, 24(4): 385-408.
- [3] 郭永红, 孙保民, 刘彤. 褐煤的超细粉再燃中NO<sub>x</sub>的生成与还原的数值模拟[J]. *中国电机工程学报*, 2005, 25(9): 94-98.  
Guo Yonghong, Sun Baomin, Liu Tong. Numerical simulation of NO<sub>x</sub> formation and deoxidization with micro-pulverized coal reburning technology for lignite[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2005, 25(9): 94-98(in Chinese).
- [4] 张忠孝, 姚向东, 乌晓江. 气体再燃低NO<sub>x</sub>排放试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2005, 25(9): 99-102.  
Zhang Zhongxiao, Yao Xiangdong, Wu Xiaojiang. Experimental study on low NO<sub>x</sub> emission using gas reburning[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2005, 25(9): 99-102(in Chinese).
- [5] 沈伯雄, 孙幸福. 天然气先进再燃区脱硝效率影响因素的实验与模拟研究[J]. *中国电机工程学报*, 2005, 25(5): 146-149.  
Shen Boxiong, Sun Xingfu. Study on the parameters that influence the efficiency of DE-NO in advanced natural gas reburning area by experimental and kinetic model[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2005, 25(5): 146-149(in Chinese).
- [6] Adams B R, Harding N S. Reburning using biomass for NO control [J]. *Fuel Processing Technology*, 1998, 54(3): 249-263
- [7] 郑守忠. 煤粉再燃烧技术中煤焦异相还原高温烟气中 NO 的实验和理论研究[D]. 南京: 东南大学, 1999.  
Zheng Shouzhong. The experimental and theory research on the heterogeneous reduction of NO by char in the high temperature flue gas when pulverized coal reburning technology is applied [D]. Nanjing: Southeast University, 1999 (in Chinese).
- [8] 钟北京, 傅维标. 煤的挥发分对 NO<sub>x</sub> 再燃特性的研究[J]. *燃烧科学与技术*, 2000, 6(2): 185-189.  
Zhong Beijing, Fu Weibiao. Study on NO<sub>x</sub> reduction during reburning coal with volatiles[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2000, 6(2): 185-189 (in Chinese).
- [9] 董若凌, 周俊虎, 孟德润. 再燃区水煤浆脱硝反应特性的试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2006, 26(4): 56-59.  
Dong Ruoling, Zhou Junhu, Meng Derun. Experimental investigation on NO<sub>x</sub> reduction performance of coal water slurry in the reburning zone[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2006, 26(4): 56-59(in Chinese).
- [10] Liu H, Hampartsoumian E, Gibbs B M. Evaluation of the optimal fuel characteristics for efficient NO reduction by coal reburning [J]. *Fuel*, 1997, 76(11): 985-993.
- [11] 高正阳, 阎维平, 刘忠. 再燃过程再燃煤粉燃料 N 释放规律的试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2004, 24(8): 238-242.  
Gao Zhengyang, Yan Weiping, Liu Zhong. Experimental investigations on fuel-N release characteristic of reburn fuel[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2004, 24(8): 238-242(in Chinese).
- [12] Burch T E, Tillman F R, Chen W Y. Partitioning of nitrogenous species in the fuel-rich stage of reburning[J]. *Energy and Fuels*, 1991, 5(2): 231-237.
- [13] Miller A J, Bowman C T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1989, 15(4): 287-338
- [14] 金晶, 张忠孝, 李瑞阳. 超细煤粉再燃的模拟计算与试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2004, 24(10): 215-218.  
Jin jing, Zhang Zhongxiao, Li Ruiyang. Numerical simulation and experimental study on micronized coal reburning[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2004, 24(10): 215-218(in Chinese).
- [15] 刘忠, 阎维平, 高正阳. 超细煤粉的细度对再燃还原 NO 的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2003, 23(10): 204-208.  
Liu Zhong, Yan Weiping, Gao Zhengyang, et al. The effect of the micro-pulverized coal fineness on nitric oxide reduction by reburning [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2003, 23(10): 204-208(in Chinese).
- [16] Pershing D W, Wendt J O L. Relative contributions of volatile nitrogen and char nitrogen to NO<sub>x</sub> emissions from pulverized coal flames [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1979, 18(1): 60-67.
- [17] Wendt J O L, Pershing D W. Physical mechanisms governing the oxidation of volatile fuel nitrogen in pulverized coal flames [J]. *Combustion Science and Technology*, 1977, 16(1): 111-119.
- [18] 陈占军, 金晶, 樊俊杰. 超细煤粉燃烧NO<sub>x</sub>析出特性试验[J]. *上海理工大学学报*, 2005, 27(1): 6-10.  
Chen Zhanjun, Jin Jing, Fan Junjie, et al. Experimental study on NO<sub>x</sub> release behavior of superfine pulverized coal[J]. *Journal of University of Shanghai for Science and Technology*, 2005, 27(1): 6-10(in Chinese).
- [19] Molina A, Eddings E G, Pershing D W. Nitric oxide destruction during coal and char oxidation under pulverized-coal combustion conditions [J]. *Combustion and Flame*, 2004, 136(3): 303-312.
- [20] 阎维平, 高正阳, 刘忠. 煤粉细度对再燃还原烟气氮氧化物影响的实验研究[J]. *电力科学与工程*, 2003, (2): 1-4.  
Yan Weiping, Gao Zhengyang, Liu Zhong, et al. The effect of the micro-pulverized coal fineness on nitric oxide reduction by reburning [J]. *Electric Power Science and Engineering*, 2003, (2): 1-4(in Chinese).

收稿日期: 2006-12-08。

作者简介:

孟德润(1979—), 男, 博士研究生, 主要从事煤的清洁燃烧、污染物排放控制方面的研究, mengderm@yahoo.com.cn;

周俊虎(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境及能源清洁利用方面的研究。

(编辑 王庆霞)