

超细煤粉在氧化条件下 NO_x 的释放特性实验研究

姜秀民¹, 魏砾宏^{2*}, 黄庠永¹, 张超群¹

(1. 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240; 2. 沈阳航空工业学院清洁能源与环境工程研究所, 沈阳 110034)

摘要: 采用 DTG(热重/差热分析仪)和 GC-MS(气相色谱质谱联用仪)对鹤岗煤超细煤粉进行燃烧试验, 分析了粒径、氧气浓度、升温速率对 NO_x 释放的影响。结果表明, 不同粒径的鹤岗煤在氧气浓度为 20% 的燃烧条件下, NO_x 的析出均为单峰曲线; 粒径对煤粉燃烧 NO_x 释放有重要影响, 超细煤粉可以减少 NO_x 的排放; 在 5、10、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温条件下, 随升温速率的增大 NO 和 NO_2 的析出量也增加, 并且 NO 的最大析出速率对应的温度随着升温速率的提高也提高; 随着燃烧气氛氧气浓度的增高, NO_x 的析出量相应增加, 并且 NO_x 的最大析出速率对应温度相应降低。

关键词: 超细煤粉; 氧化; NO_x

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0583-04

Experimental Investigation on Emission Characteristic of NO_x During Micro-pulverized Coal Oxidation

JIANG Xiu-min¹, WEI Li-hong², HUANG Xiang-yong¹, ZHANG Chao-qun¹

(1. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 2. Institute of Clean Energy and Environmental Engineering, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110034, China)

Abstract: The combustion experiments of HG micronized coal have been conducted by combining DTG and GC-MS. The effects on NO_x emission caused by particle size, oxygen concentration and heating rate were analyzed. The results show that under combustion condition that oxygen concentration is 20%, NO_x precipitations of HG coal in difference sizes are single-peaked courses. Particle size impacts NO_x emission from coal combustion significantly. Micro-pulverized coal reduces NO_x emission. Under heating condition with 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, precipitation of NO and NO_2 is increased with heating rate rising, and temperature parallelized with maximum NO precipitation rate is increased with heating rate rising as well. With increasing of oxygen concentration in combustion, NO_x precipitation increases correspondingly, and temperature parallelized with maximum NO_x precipitation rate is reduced.

Key words: micro-pulverized coal; oxidation; NO_x

燃煤的污染物是我国大气污染物的主要来源, 燃煤所释放的 NO_x 占到全国总排放的 67%, 特别是燃煤过程中排放的 NO_x 及 SO_2 引起的酸雨占总酸雨的 90% 以上。由于经济的快速增长, 我国煤的消耗量将进一步增加, 2004 年我国的原煤消耗量已经达到 21.44 亿 t。因此, 如何减少煤利用过程中 NO_x 的排放, 已经成为目前的研究热点。

超细煤粉燃烧方式是近年来新兴的一种煤燃烧方式^[1~6], 研究表明煤粉超细化燃烧方式可以很大程度上降低电站锅炉 NO_x 的排放^[7~10]。本研究分析了不同煤种的超细煤粉, 在不同粒径、氧气浓度和升温速率条件下 NO_x 的释放特性, 揭示不同燃烧条件对 NO_x 生成规律的影响, 可深入了解控制污染性气体的排放因素和机理, 对煤粉锅炉的优化运行有一定的指导意义。

1 材料与方法

1.1 煤样

本试验所使用的煤包括鹤岗(HG)低阶烟煤, 经过碾磨(分为干磨和湿磨)后制成平均粒径在 5 ~ 60 μm 的分析煤样, 其工业分析与元素分析如表 1 所示。其中平均粒径在 20 μm 以上试样的采用干式研磨, 平均粒径小于 20 μm 的试样通过湿式球磨得到。

1.2 程序升温燃烧实验及污染气体的分析

采用日本岛津公司的 60-H 型热重差热同时分析仪进行程序升温燃烧实验, 岛津 QP-5050A 型 GC-MS(气相色谱质谱联用仪)分析烟中的 NO 和 NO_2 。为了研究燃料氮的迁移特性, 本试验用 99.999% 的氩气作为气氛气体, 气流量为 30 mL/min, 可以避免燃烧过程中其他形式氮生成的干扰。首先在样品池中加入 8.7 mg 左右的煤样, 用高纯氩(99.999%)气

收稿日期: 2007-03-19; 修订日期: 2007-04-16

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA527051)

作者简介: 姜秀民(1956~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为化石燃料的清洁高效燃烧及其生物质能热化学转换的理论与技术, E-mail: xiuminjiang@sjtu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: weicheng982@yahoo.com.cn

吹扫 0.5 h 以赶走炉体内的空气, 分别以不同的升温速率(5、10 和 20 °C/min)开始程序升温燃烧, 对不同温度下的烟气进行 GC-MS 分析, 实验工况见表 2.

表 1 鹤岗煤的工业分析与元素分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of testing coal samples

煤种	代码	元素分析(质量分数)(ad)/%					工业分析(质量分数)(ad)/%			
		C	H	N	S	O ⁽¹⁾	Ash	VM	FC	M
鹤岗烟煤	HG	68.25	4.678	0.826	0.487	3.104	20.85	32.53	44.815	1.805

1) 根据 $\varphi(C_{ad}) + \varphi(H_{ad}) + \varphi(N_{ad}) + \varphi(O_{ad}) + \varphi(S_{ad}) + \varphi(A_{ad}) + \varphi(M_{ad}) = 100$ 计算得到

表 2 实验工况表

Table 2 Combustion condition of coals

实验编号	煤种	粒径/ μm	升温速率/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	氧气浓度/%
1	HG	7.0	20	20
2	HG	23.3	20	20
3	HG	33.0	20	20
4	HG	56.2	20	20
5	HG	7.0	10	20
6	HG	7.0	5	20
7	HG	7.0	20	10
8	HG	7.0	20	5

2 结果与讨论

2.1 粒径对 NO_x 析出的影响

图 1 给出了在 20 °C/min 的升温速率和 20% 氧气浓度下, 不同粒径鹤岗煤燃烧过程中 NO 和 NO₂ 的析出曲线. 由图 1 可知, 不同粒径的鹤岗煤在氧气浓度为 20% 的燃烧条件下, NO_x 的析出均为单峰曲线. 平均粒径为 7 μm 的鹤岗煤在燃烧过程中 NO、NO₂ 的析出量与其他 3 种粒径相比最小, 而平均粒径分别为 23.3、33.0 和 56.2 μm 的鹤岗煤 NO_x 析出量未见明显区别. 其主要原因包括以下 4 点^[11~14].

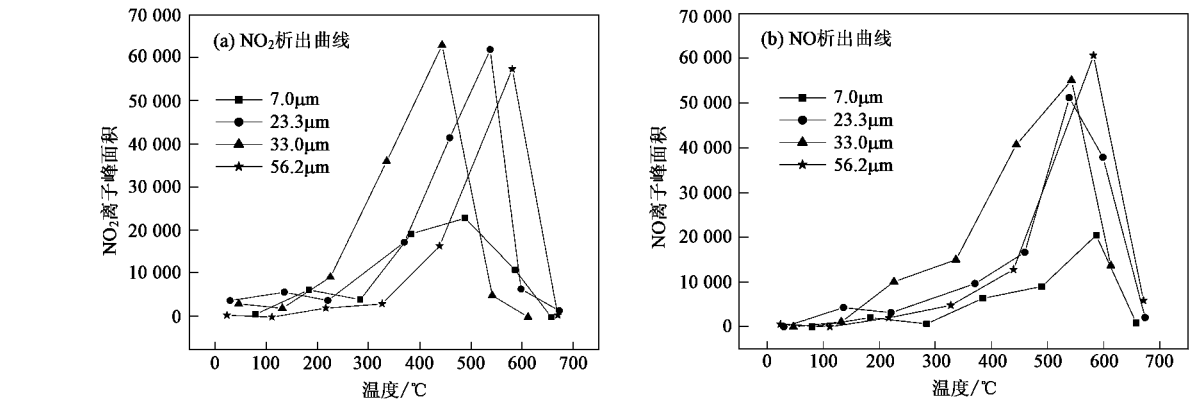


图 1 不同粒径鹤岗煤 NO_x 释放曲线

Fig.1 NO₂, NO effluent curves of different particle size HG coal (heating rate: 20 °C/min; oxygen concentration: 20%)

(1) 煤粉的细度越小, 比表面积显著增加, 颗粒内部扩散距离减小; 在热解初始阶段挥发分的强烈释放, 与普通煤粉相比具有较多的表面凹凸, 孔隙多, 尺寸大, 进一步增大了煤焦的比表面积, 使得煤焦表面形成更多的活性点. 单位质量煤粉参与化学反应的表面积就越大, 各种相关反应的反应速率就越高, NO 的异相还原速度也越大. 半焦还原 NO 的一个重要机理是, 通常假定游离 NO 首先吸附在相

邻 2 个自由碳活性位:

$$\text{NO} + 2\text{C}(\text{N}) \rightarrow \text{C}(\text{N}) + \text{C}(\text{O})$$

因此, 碳的簇分子尺寸对碳吸附 NO 具有重要意义.

(2) 随着煤粉粒径的减小, 其升温速率也越高, 煤粉挥发分析出与燃烧的速率提高, 燃烧化学平衡受到破坏, 从挥发分的角度上说, 平衡向着有利于析出更多挥发分的方向移动. 在贫氧时, 析出碳氢化合

物能有效还原 NO, NO_x 排放量降低.

(3) 随着粒径的减少, 燃烧速率显著提高, O₂ 消耗加速, 颗粒表面附近 O₂ 分压较快降低, 从而生成大量 CO 气体, 还原气氛更强, 使 NO_x 被还原成 N₂.

(4) 较小粒径的煤粉, 其升温速率相对较快. 在靠近煤粒中心处的热分解产物向外迁移的过程中, 可能裂解、凝聚或聚合而发生炭沉积的机会减少, 从而热解产物增加, 有利于挥发分同相还原 NO, 还原 NO 效率增加.

徐璋等^[12] 利用一维热态煤粉炉, 炉膛温度为 1 100 ℃, 过量空气系数为 1.1, 煤粉平均粒径为 16.8、29.3 和 49.0 μm 时, 得到随着煤粉粒度的减小, 其 NO_x 的析出峰值位置依次提前的结论.

2.2 升温速率对 NO_x 析出的影响

图 2 给出的是在不同升温速率下, 平均粒径为 7 μm 的鹤岗煤在 20% 氧气浓度下燃烧过程中 NO 和

NO₂ 的析出曲线. 如图 2 所示, 较小的升温速率(5、10 和 20 ℃/min)对 NO_x 析出量有一定影响, 随升温速率的增大 NO 和 NO₂ 的析出量也增加. 由于升温速率越大, 所产生的热滞后现象越严重, 在达到相同的温度时, 升温速率越低, 时间越长而热解越充分, 挥发分析出量越多^[15]. 因为煤的燃烧是放热反应, 其导热性能较差, 传热需要一定的时间; 当升温速率增加时, 样品内部不能及时升温挥发和分解^[16], 阻碍 NO 还原反应的顺畅进行, 从而升温速率越大, NO 和 NO₂ 的析出量也越大.

由图 2(b)可知, 不同升温速率对 NO 的最大逸出速率温度也存在一定影响, 在较低的升温速率下 NO 的最大析出速率温度较低, 随着升温速率的提高, NO 的最大析出速率对应的温度也增大. 主要由于升温速率增加, 挥发分初释温度提高^[17], 燃料中的氮化合物经热分解和氧化反应而使生成 NO 的温

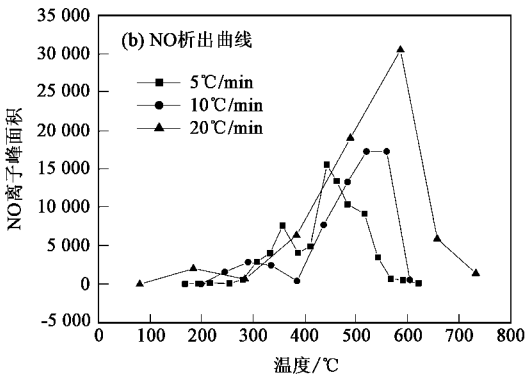
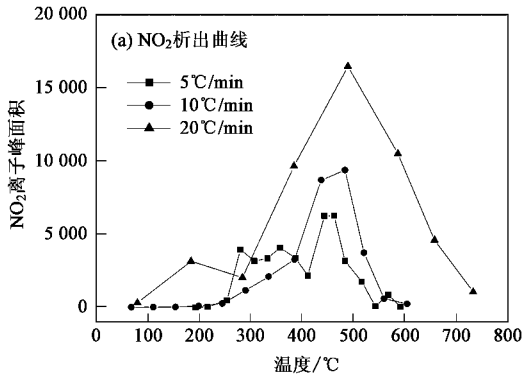


图 2 7 μm 鹤岗煤在不同升温速率下 NO_x 释放曲线

Fig. 2 NO_x effluent curves of HG coal during different heating rate (particle size: 7 μm; oxygen concentration: 20%)

度也相应提高.

2.3 氧气浓度对 NO_x 析出的影响

图 3 是平均粒径为 7 μm 的鹤岗煤, 在 20 ℃/min 的升温速率和不同氧气浓度条件下燃烧过程中 NO 和 NO₂ 析出曲线. 如图 3 所示, 随着燃烧气氛氧气浓度的增高, NO_x 的析出量相应增加, 且随着氧气浓度的增加, NO_x 的最大析出速率对应温度也相应降低, NO₂ 的析出温度降低的幅度比 NO 大. 此结论与一般认为燃料-NO_x 析出量随氧浓度升高而上升的结论一致^[18]. NO_x 的析出量随氧气浓度的增加很容易解释, 因为氧气浓度的增加, 为煤粉热解析出挥发分 N 的氧化提供了充分条件, 可使更多的挥发分 N 向 NO 的方向转化. NO_x 的最大析出速率对应温度随氧

气浓度的增加而降低的原因在于, 氧浓度的增加可使超细煤粉的着火点提前, 从而 NO_x 的最大析出速率提前.

文献[19]也给出了超细煤粉与常规粒度煤粉一样的结论, 随着过量空气系数的增大, NO_x 的排放量明显增加. 另外, 除环境中氧浓度对 NO_x 析出有影响, 燃煤本身中氧含量也将影响 NO_x 的生成, 只要有 20% 左右的煤中氧参与生成 NO 的反应, 就可以使全部燃料氮转化成 NO^[18].

3 结论

(1) 不同粒径的鹤岗煤在氧气浓度为 20% 的燃烧条件下, NO_x 的析出规律相似, 均为单峰曲线. 粒

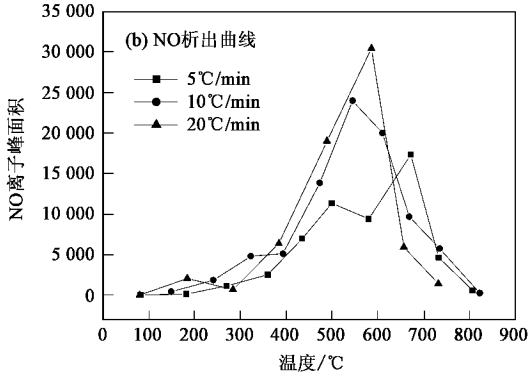
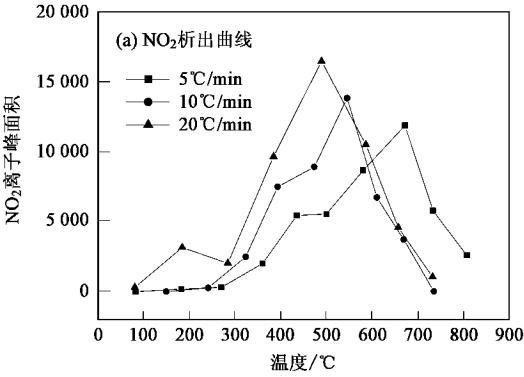


图 3 7 μm 鹤岗煤在不同氧气浓度下 NO_x 释放曲线

Fig.3 NO_x effluent curves of HG coal during different oxygen concentration (particle size: 7 μm ; heating rate: 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$)

径对煤粉燃烧 NO_x 释放有重要影响,超细化煤粉可以减少 NO_x 的排放.

(2) 较小的升温速率(5、10 和 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$)对 NO_x 析出量有一定影响,随升温速率的增大 NO 和 NO_2 的析出量也增加.

(3) 不同升温速率对 NO 的最大逸出速率温度也存在一定影响,NO 的最大析出速率对应的温度随着升温速率的提高也向高温方向移动.

(4) 随着燃烧气氛氧气浓度的增高, NO_x 的析出量相应增加,并且 NO_x 的最大析出速率对应温度相应降低.

参考文献:

[1] 姜秀民,刘辉,李巨斌,等.超细化煤粉燃烧硫释放的特性[J].环境科学,2002,23(2):126-128.

[2] 姜秀民,杨海平,闫澈,等.超细化煤粉表面形态分形特征[J].中国电机工程学报,2003,23(12):165-169.

[3] 姜秀民,李巨斌,邱健荣.超细化煤粉燃烧特性的研究[J].中国电机工程学报,2000,20(6):71-74.

[4] 姜秀民,杨海平,李巨斌,等.煤粉超细化对炉内受热面积灰与结渣的影响[J].热能动力工程,2002,17(99):254-257.

[5] Jiang X M, Zheng C G, Yan C, et al. Physical structure and combustion properties of super fine pulverized coal particle[J]. Fuel, 2002, 81(6): 793-797.

[6] 魏砾宏,姜秀民,李爱民.矿物成分对超细化煤粉燃烧硫转化影响的实验研究[J].环境科学,2006,27(9):1722-1726.

[7] Nakamura M, Takashi K, Kuwahara M, et al. Demonstration test and practical studies on combustion technologies of Micro Pulverized coal[J]. International Conference on Power Engineering 97, Tokyo, 1997, 2:453-458.

[8] 姜秀民,邱健荣,李巨斌,等.超细化煤粉低温燃烧的 NO_x 、 SO_2 生成特性研究[J].环境科学学报,2000,20(4):431-434.

[9] 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.

[10] 姜秀民,刘辉,闫澈,等.超细煤粉 NO 和 SO_2 排放特性与燃烧特性[J].化工学报,2004,55(5):783-787.

[11] 刘忠,阎维平,高正阳,等.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.

[12] 徐璋,邓涛,李戈,等.超细煤粉再燃降低 NO_x 排放的试验研究[J].热力发电,2004,2:34-37.

[13] 钟海卿,金晶,樊俊杰,等.超细煤粉再燃技术降低 NO_x 排放试验[J].上海理工大学学报,2005,27(1):46-50.

[14] Schönenbeck C, Gadiou R, Schwartz D. A Kinetic Study of The High Temperature NO-char Reaction[J]. Fuel, 2004, 83:443-450.

[15] 吕太,张翠珍,吴超.粒径和升温速率对煤热分解影响的研究[J].煤炭转化,2005,28(1):17-20.

[16] 徐朝芬,孙学信,郭欣.热重分析试验中影响热重曲线的主要因素分析[J].热力发电,2005,6:34-36.

[17] 周强.煤的热解行为及硫的脱除[D].大连:大连理工大学,2004.30.

[18] 李绚天,倪明江.煤的燃烧过程中燃料- NO_x 和析出特性[J].工程热物理学报,1990,11(3):338-341.

[19] 金晶,张忠孝,李瑞阳,等.超细煤粉燃烧氮氧化物释放特性的研究[J].动力工程,2004,24(5):716-720.