

专论与综述

燃煤流化床中 N_2O 生成与分解的均相反应机理

陈鸿伟 金保升 徐益谦 刘坤磊

(东南大学热能工程研究所, 南京 210018)

摘要 介绍由燃料氮生成 N_2O 的主要途径是: $NCO + NO \rightarrow N_2O + CO$, $NH + NO \rightarrow N_2O + H$; 分解 N_2O 的主要反应是: $N_2O + H \rightarrow N_2 + OH$ 。分析了挥发分中的燃料氮成分、煤种、炉内温度、过量空气系数、分级与单级燃烧方式等因素对 N_2O 排放的影响。

关键词 流化床, 燃烧, 煤, 污染物。

当前流化床燃煤锅炉所以得到迅速应用, 主要原因一是对煤种的适应性好, 能燃用劣质煤; 二是 NO_x 排放低, 利用石灰石等做床料可实现高效、低成本的炉内脱硫。但是, 近年来国外的研究指出^[1], 燃煤流化床锅炉排放出的 N_2O 量大, 为 $100 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$, 此量远高于煤粉燃烧的排放量 ($< 5 \times 10^{-6}$)。因此, 系统地研究燃煤流化床中 N_2O 生成及分解机理, 以及 N_2O 排放与 FBC 运行参数间的关系具有重要意义。

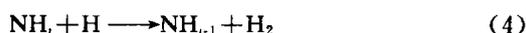
流化床中 N_2O 的生成与分解包括均相与多相 2 类化学过程。本文将着重论述燃料氮生成 N_2O 和 N_2O 分解的均相反应, 以及影响 N_2O 排放的有关因素。

1 N_2O 生成的均相反应过程

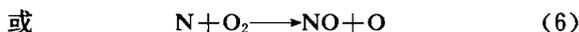
燃煤流化床中, N_2O 全部来自燃料本身的氮化物成分。与 NO_x 不同, 大气中的氮气是不能转变成 N_2O 的。在燃煤流化床中, N_2O 是由 HCN 和 NH_3 形成的, 而煤的挥发分正含有这 2 种氮化物。

HCN 是氮杂茂和氮杂苯分子热分解的产物。氮杂茂和氮杂苯分别具有 5 个和 6 个芳基环, 且均包含有一个氮原子。

NH_3 由随挥发分释放出来的胺生成。而且, HCN 经下面的反应也可生成 NH_3 :

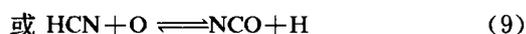
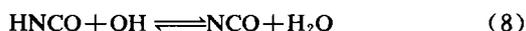
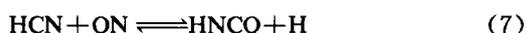


反应(4)中, $i=1, 2, 3$ 。其产物有 NH_2 、 NH 和氮原子。HCN 氧化的最后一步反应是:



生成的最终产物是 NO。

Martin^[1] 及 Miller^[2] 等人的机理模型表明: 在气相中生成 N_2O 的主要化学反应, 首先是 HCN 与含氧基元反应生成 HNCO 和 NCO。即:

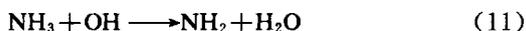


在这里, 反应(7)~(9)替代了反应(1)~(2)。接着, NCO 与 NO 反应生成 N_2O :



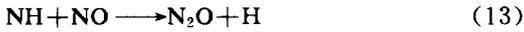
此外应注意到, HCN 氧化能生成 NH_3 , 而 NH_3 也可能是生成 N_2O 的另一种反应物。

当 NH_3 与 OH 反应, 可使 H 原子分离而生成 NH_2 :



此反应与反应(4)类似。在氧化条件下, 上面包括 OH 的反应占主导地位; 而在还原条件下, 却被自由原子所参与的反应取而代之。尽管如此, 生

成的 NH 会立刻与 NO 反应生成 N₂O:



与实验结果相一致的模型表明:反应(13)是氢火焰中生成 N₂O 的主要反应,反应(9)在一氧化碳火焰中亦是重要的。因为经由 HCN 是生成 N₂O 的主要途径,所以在 CO 火焰中,反应(10)具有重要地位。由于在氢火焰中没有碳,因而不存在 HCN 的机理,反应(13)则是主要的。在燃煤流化床中,N₂O 的生成是以 HCN 机理为主。总之,N₂O 的产生取决于 NCO 和 NH₂ 成分的浓度。因此,任何破坏这些成分的反应都将抑制 N₂O 的生成。例如 NH₂ + NO → N₂ + H₂O,即 NH₂ 和 NO 生成了 N₂ 而降低了 NH₂ 的浓度。

除此以外,下列反应(14)–(16)将减少生成 N₂O 的中间产物:



反应(14)是反应(4)的逆反应,它消除了 NH。 (17)式是火焰中心附近重要的反应,它消除了与 N₂O 反应(N₂O + H → N₂ + OH)并分解 H 原子。

表 1 N₂O 的重要反应速度常数¹⁾

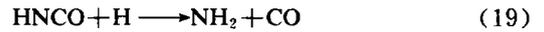
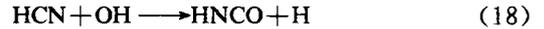
反应式序号	A(cm ³ /mol · sec · K ^β)	β	E(J/mol)
7	1.98 × 10 ⁻³	4	4180
9	1.38 × 10 ⁴	2.64	20816.4
10	1 × 10 ¹³	0	-1630.2
11	2.04 × 10 ⁶	2.04	2365.88
12	4.0 × 10 ⁶	2	4180
13	2.4 × 10 ¹⁵	-0.8	0
20	7.6 × 10 ¹³	0	63536
27	2 × 10 ¹²	0	41800
28	1.6 × 10 ¹⁴	0	215688

1) $k = AT^{\beta} \exp(-E/RT)$

表 1 给出了一些反应的速度常数^[2]。对低温范围的研究(<500K),Miller 和 Bowman 所给出的结果与反应(13)的速度常数测量结果完全相符。因为直接测量反应物的浓度很困难,所以高温下的测量数据较为分散。实验测得反应(10)的速度常数在 1000K 以下是可靠的,而且不同的

研究者所测得结果较为一致。

燃烧产生的 N₂O 量与火焰的温度有很大关系。一些研究表明,当火焰温度为 1000K 左右时,N₂O 的排放量最大。低于此温度时,则:



2 种反应占主导地位,并且阻止反应生成 NCO,因而防止了从反应(10)生成 N₂O。温度升高到 1000K 以上时,普遍认为有:



式(20)反应的速度增加,N₂O 的浓度降低。Kilpinen^[3]的理论研究指出,在高温下除 N₂O 分解反应的速度增大外,包含 NCO 的反应生成物中 N₂O 将被 NO 取而代之。这样,在高温下反应(15)或(16)将取代反应(10),并使 N₂O 浓度降低。图 1 比较了高温(1200K)与低温(1000K)时,HCN 氧化的各种途径所占的地位。图中线条宽度代表沿某反应路径燃料氮的数量。比较图形中方框 9 至 12(反应(20))后发现,虽然温度降低时,连接方块 9 和方块 12 的线条宽度有所增加,但变化不大;即温度升高,分解反应的速度增大亦是有限的。但是,NCO 反应生成物分布的变化却是明显的。在较高温度下(图 1a),几乎所有的 NCO 都转变成 NO,仅一小部分转变为 N₂O,即连接方块 1 与方块 4、7 间的线条比方块 1 与方块 9 间的连线宽得多。当温度降低时(图 1b),生成 N₂O 的 NCO 份额增加,导致 N₂O 的排放量随温度的下降而增大,而 NO 则相反。N₂O 分解反应(20)的速度随着温度的升高而增大,但 NCO 反应产物的变化更甚,即温度升高,NCO 最终生成 NO 而不是 N₂O。

图 2 描述了由 NH₃ 生成 N₂O 的过程。由图 2 可见,几乎所有的 NH₃ 都生成了 NO,N₂O 生成得很少。这与 NH₃ 是生成 NO 的主要反应物而 N₂O 则主要来自 HCN 的结论相符。燃煤流化床 N₂O 排放较高(50 × 10⁻⁶—200 × 10⁻⁶),原因在于其炉温较低,处在 1000—1200K 之间,并且扬起的煤粒被夹带出床外,使床面以上的 H 原子的浓度降低,使得 N₂O 的分解反应(20)减弱所至。

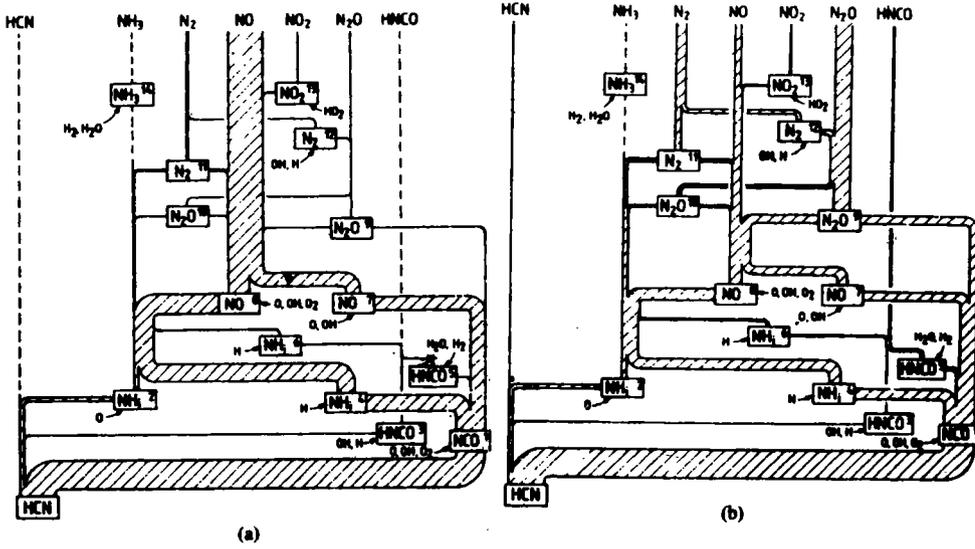


图1 氧化气氛中HCN氧化的质流曲线
a. 1200K b. 1000K

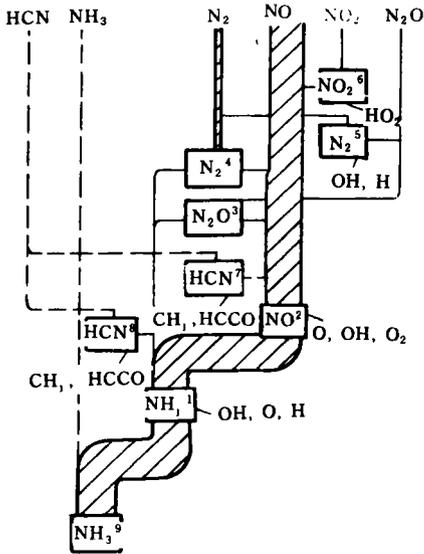
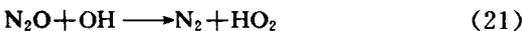


图2 NH₃的氧化质流曲线
氧化条件下, 1000K

2 分解 N₂O 的化学反应过程

燃烧火焰区域与分解 N₂O 有关的化学反应包括:



反应(20)是火焰中分解 N₂O 的主要反应, 而且其反应速度较反应(21)快。

反应(22)表示火焰中 N₂O 与任一个分子 M 碰撞发生分解的过程; 温度越高, 此过程愈强烈。此外, 火焰中还存在一些较稳定的基元, 如自由氧原子, 与 N₂O 相遇, 发生的反应如(23)和(24)。

火焰里消除 N₂O 的反应包括热力分解, 以及与自由基 H、OH、O 的反应。显然, 燃料富集条件下易发生反应(20), 高温下容易发生反应(21), 其它反应则在氧化条件中才能进行。火焰温度越高, 产生 H、OH、O 等自由基越多, 从而提高了上述所有反应的速度。

3 燃煤流化床中 N₂O 排放的影响因素

3.1 挥发分中的燃料氮

燃煤流化床排放的 N₂O 主要来源于燃料中含氮成分的氧化。挥发分里不同的燃料氮成分所生成 N₂O 的量是不同的, 其间差别很大。

不论是还原性 ($\alpha = 0.7$) 还是氧化性 ($\alpha = 1.2$) 燃煤烟气, 计算都表明(见图 3), 由 HCN 生成的 N₂O 要比由 NH₃ 生成的 N₂O 多许多。若改

变 HCN 的浓度, N_2O 排放几乎随 HCN 的初始浓度呈线性变化。HCN 比 NH_3 更容易生成 N_2O , 这也为试验所证实。

在还原条件下, NH_3 能转变为 HCN; 反之亦然。但计算表明, NH_3 转化为 HCN 的份额只有 5%—15%, 而且反应速度极慢。因而此过程可以忽略。

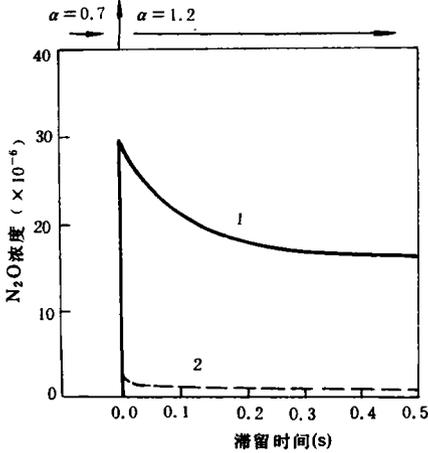
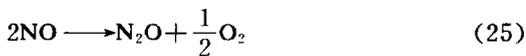


图 3 N_2O 的浓度 ($\times 10^{-6}$) 与滞留时间 (s) 的关系
柱塞流 $T = 1100K$

1. HCN 的初始浓度为 500×10^{-6}
2. NH_3 的初始浓度为 500×10^{-6} 。

3.2 煤种的影响

在氧化条件下, 800—900°C 的温度范围内, 循环流化床的 N_2O 排放随煤含碳量的增加而增大。Amand⁽⁴⁾ 等人在 850°C 的温度下燃烧含碳量为 67%、83%、90% 的煤种时, 其 N_2O 的排放分别是 3%、11%、15%。而将测量结果整理转化为 N_2O 的燃料氮所占份额与煤的含碳量的关系后, 发现对所有的温度, 此关系均为直线(图 4)。虽然对此现象尚未完全清楚, 但可以说, 碳使 NO 发生了不完全氧化而生成 N_2O 。即:



对于含碳量不同的煤, 其燃料氮转化为 N_2O 的份额不同, 可能是因为氮在煤中的存在方式有所差别。当煤化度升高, 从褐煤到无烟煤时, 煤的 C 增大, 而氮的功能团从胺族转变为环状结构, 如氮杂茂和氮杂苯。煤燃烧时, 前者放出 NH_3 , 而

后者释放出 HCN; HCN 比 NH_3 更容易生成 N_2O , 所以, 煤化度升高, 燃料氮转化为 N_2O 的份额也增加。

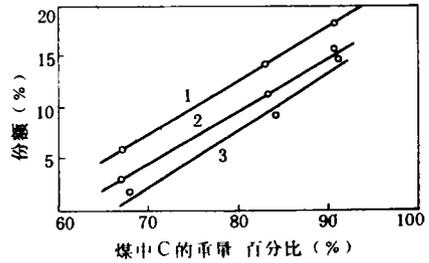


图 4 燃料 N 转化为 N_2O 的份额与煤碳含量关系
1. 800°C 2. 850°C 3. 900°C

另外, 燃料的 O/N 对燃料氮转化成 N_2O 也有影响, 但尚不十分清楚。Aho⁽⁵⁾ 燃用泥煤时发现: 800°C 时, 当 O/N 由 10 增至 35 时, 转化成 N_2O 的燃料氮从 15% 降至 5%。显然, O 大的煤, 脱挥发分和燃烧时就会产生较多的 CO, 而 CO 在有金属氧化物存在时, 可以将 N_2O 还原成 N_2 。

3.3 温度对 N_2O 排放的影响

对鼓泡床和循环床的研究表明, 煤燃烧排放出的 N_2O 受温度的影响很大。730°C 以上, 温度升高, N_2O 的浓度下降。其原因是 N_2O 热分解及同自由基的反应速度加快。煤种不同, 温度对 N_2O 排放的影响程度也不同。

研究还发现^(8,9), 由于鼓泡床内一部分挥发分在悬浮空间燃烧, 因而 AFBC 烟气中 N_2O 浓度较之 CFBC 低。因为 CFBC 自由空间的换热强度大于 AFBC, 所以, 前者的炉内温度比后者的低。温度水平越低, N_2O 分解速度越慢, 因此温度的影响使得循环床(CFBC)中 N_2O 的排放比鼓泡床高。

3.4 过量空气系数的影响

从前面讨论 N_2O 分解与生成的均相反应看出, 过量空气系数愈小, 烟气中 CO 及 H 的浓度愈大, 将抑制或减弱生成 N_2O 的反应, 而促进分解 N_2O 的反应, 最终使得 N_2O 的排放浓度降低。试验表明, 当过量空气系数小于 1 时, 几乎不产生 N_2O (图 3)。

相反, 过量空气系数增大, 将导致燃煤流化

床的 N₂O 排放量增加。Amand 对 12MW 循环流化床燃用烟煤的测定证明了此点。

3.5 分级燃烧

由图 5 可知,HCN 产生的 N₂O 浓度比 NH₃ 高许多,当 α₁ = 1.0 时,N₂O 浓度最低;当 α₁ = 0.6—0.9 时,最终的 N₂O 浓度基本上与 α₁ 无关,这与 Kramlich 等人的实验结果相一致。所以,当 α₁ = 0.6—0.9 时,分级燃烧对最终 N₂O 排放没有影响,也就是说同单级燃烧时 N₂ 的排放一样。

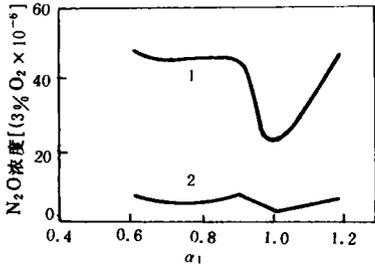


图 5 N₂O 浓度与 α₁ 的关系
T = 1100K α₂ = 1.2
1. HCN 2. NH₃

4 结论

(1) 燃煤的氮氧化物(N₂O)排放全部来自以 HCN 和 NH₃ 释放出来的燃料氮;且 HCN 较 NH₃ 更容易生成 N₂O。

(2) 燃煤流化床中,由燃料氮生成 N₂O 的主要反应是: NCO + NO → N₂O + CO, NH + NO

→ N₂O + H; 分解 N₂O 的反应主要是: N₂O + H → N₂O + OH。

(3) 年代较短的煤种(如褐煤),其含氮成分以胺团形式存在,因而生成的 N₂ 较之煤化度高的煤种(如无烟煤)少。高煤化度煤中的氮存在于芳香环之中,加热或脱挥发分时便产生 HCN。

(4) 流化床锅炉中 N₂O 的排放随过量空气系数增高而加大。

(5) 由于 N₂O 热分解以及与自由基(H、OH、O)反应的缘故,燃煤流化床的 N₂O 排放随炉温的升高而降低。

(6) 当初始过量空气系数为 0.6—0.9 时,分级燃烧的最终 N₂O 排放与单级燃烧无甚差别。

参考文献

- 1 Martin R J et al. . Combust. Flame. . 1990, 32(2):312
- 2 Miller J A et al. . Prog. Energy Combust. Sci. . 1989, 15(2): 287
- 3 Kiiipinen P et al. . Combust. Flame. . 1991, 85(1):94
- 4 Amand L E et al. . Inter. Conf. on FBC, Am. Soc. Mech. Eng. . 1989, 1: 49
- 5 Aho M J et al. . Fuel. . 1990, 69(5):957
- 6 Albers E A et al. . 15th Symposimn on Combustion. 1975:765
- 7 Marshall P et al. . J. Chem. Phys. . 1987, 86(12):5540
- 8 Botting A J et al. . 5th International Fluidized Combustion Conference. Bristol, Adam Hilger: 1991:239
- 9 Brown R A et al. . 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion, 1991

吉林省环境水中氚水平

在 1988—1992 年期间,笔者采用 FJ-2101 液体闪烁计数器直接测定法监测了吉林省环境水中的氚水平。监测结果为:地面水(包括水库水和江河水)氚浓度均值为 11.7 ± 6.40 Bq/L, 范围值为 3.58—26.4Bq/L;地下水(井水,泉水)均值为 4.02 ± 1.70Bq/L, 波动值为 1.40—6.65Bq/L;逐月降水(雨,雪水)均值为 30.6 ± 3.75Bq/L, 波动值为 23.1—36.2Bq/L。监测还表明:环境水氚浓度水平的规律是:降水 > 地表水 > 地下水,而且差异有非常

显著性(P < 0.01)。1992 年全年降水中氚浓度冬季和夏季分别为 32.6Bq/L 和 32.0Bq/L, 高于春季和秋季(28.0Bq/L 和 25.4Bq/L)。

与别的地区降水中氚浓度相比,深圳地区 1988—1989 年为 4.2 ± 2.4Bq/L,北京市为 14.1 ± 0.56Bq/L,长春市 1992 年为 30.6 ± 3.75Bq/L。呈现出内陆高于沿海,越往北越高的特点。

吉林省卫生防疫站鞠翠香、李相镐和杨昆供稿

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

of Huhhot and the grassland belt in Siziwan Qi (a county), Inner Mongolia, as a control site in both winter and summer with a sampler using a polyurethane foam plug and a glass-fiber filter, both of which were then extracted with solvents. The extracts were analyzed with GC/MS, GC and HPLC to identify the organic pollutants in both vapor phase and particulate phase. Eighty eight pollutants in three kinds of organic compounds (n-alkanes, aromatic hydrocarbons and phthalate esters) were qualitatively identified and 45 of them were quantified. The results show that the Huhhot City is an area polluted with higher concentrations of organic pollutants in the atmosphere in its urban area.

Key words: atmospheric pollution, organic pollutant, vapor phase, particulate phase.

Study on the Assay of the Acute Toxicity and Mutagenicity of Industrial Wastewaters by Using the Bacterial Luminescence Test and the Ames Test. Huang Zheng and Wang Jialing (Institute of Environ. Medicine, Tongji Medicine University, Wuhan 430030); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(6), 1994, pp. 70—71

The industrial wastewaters from the Yijiadun and Huangxiaohe Wastewaters Irrigated Areas in Wuhan City were comparatively investigated for their acute toxicity and mutagenicity by using the bacterial luminescence test and the Ames test. At the same time, the composition of organic pollutants in the wastewaters was determined with the GC/MS technique. The results show that, of four channels studied, the Luojiaqu Channel has the strongest acute toxicity and mutagenicity in its wastewater flow. The pollutants responsible for the acute toxicity of the wastewater mainly include phenol, benzyl benzoate, etc., and the pollutants responsible for the mutagenicity and carcinogenicity of the wastewater were found to be biphenyl, naphthalene, etc.

Key words: industrial wastewater, acute toxicity, mutagenicity, Gc/MS.

Validity of the Data from Automatic Air Quality Monitoring Systems. Fan Shaojia et al. (Dept. of Atmospheric Sciences, Zhongshan University, Guangzhou 510275); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(6), 1994, pp. 72—73

Based on the theory of statistics, a theoretical formula in which the acceptable missing hours and acceptable errors of validable daily averages are related to the variance of daily hourly averages has been derived. The monitored data on hourly concentrations of sulfur dioxide in winter from the Beijing Automatic Air Quality Monitoring System

were taken to perform a calculation based on the derived formula and it was found that at a confidence of 95% the maximum random missing 6 hours were acceptable and in compliance with 75% of data captured as required by the National Environmental Protection Agency for a data validity check.

Key words: automatic air quality monitoring system, validity of monitored data, Beijing.

Homogeneous Reaction Mechanisms of Nitrous Oxide Formation and Decomposition in the Fluidized Bed of Coal Combustion. Chen Hongwei, Jin Baoshen et al. (Institute of Heat Energy, Southeast University, Nanjing 210018); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(6), 1994, pp. 74—78

The homogeneous reaction mechanisms of nitrous oxide formation and decomposition in the fluidized bed of coal combustion were studied, indicating that the paths of nitrous oxide (N₂O) formation from nitrogen contained in fuel mainly include: $\text{NCO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ and $\text{NH} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}$; and the main reaction of N₂O decomposition are: $\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$. An analysis was also made for the effects of the factors such as composition of fuel-bounded nitrogen compounds in volatiles, kinds of coal, temperature in the fluidized bed, coefficient of excess air, number of stages, and the combustion pattern in a single stage, on the emission of N₂O from the fluidized bed coal combustor.

Key words: fluidized bed combustion, coal, nitrous oxide, reaction mechanism.

Advance in the Study on Compounded Pollutions. He Yongtian and Xiong Xianzhe (Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shen'yang 110015); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(6), 1994, pp. 79—83

Based on reviewing the current status of domestic and international research efforts in the field of compounded pollutions as a universal phenomenon of environmental pollution, this article dealt with the concepts and classifications of compounded pollutions, and the types of interactions of compounded pollutions and the criteria for their judgements, focusing on the factors affecting the ecological effects of compounded pollutions (i. e., pollutants factors, biological factors, and environmental factors) and the action mechanisms of compounded pollutions (i. e., influencing the structures of biotic cells, disturbing physiological activities and functions, competing for active sites, and complexing or chelating).

Key words: compounded pollutions, environmental pollution, ecological effects, review.