

携带流反应器中煤粉再燃烧 NO 还原特性

曾 东 巢江辉 郑守忠 蔡 崧

(东南大学热能工程研究所, 南京 210096 E-mail: songcai@seu.edu.cn)

摘要 在一携带流反应器上进行了3种煤粉及1种石油焦再燃还原NO试验, 燃料挥发分分布在10.02%~39.81%之间. 研究表明: 在相同的试验条件下, NO再燃还原效率随煤级提高而降低; 随空燃比增加而降低; 反应区温度增加有利于NO与煤还原反应.

关键词 再燃烧, 还原反应, 一氧化氮, 携带流反应器.

Properties of NO Reduction by Coal Reburning in EFR

Zeng Dong Cao Jianghui Zheng Shouzhong Cai Song

(Thermal Energy Engineering Research Institute, Southeast University, Nanjing 210096, China E-mail: songcai@seu.edu.cn)

Abstract Three kinds of coals and a petroleum-coke, with volatile matter ranging from 10.02% to 39.81%, were used to reburn to reduct nitric oxide in an entrained flow reactor. Three factors, coal's rank, stoichiometric ratio, reaction temperature were studied. The nitric oxide reduction efficiency decreasing with increasing air-fuel stoichiometry of both primary zone or reburning zone. The NO reduction efficiency is higher when reburning temperature is lower. When NO reacted with different kinds of fuels, the reduction property was nearly proportional to coal's volatile matter.

Keywords reburning, reduction reaction, nitric oxide, entrained flow reactor.

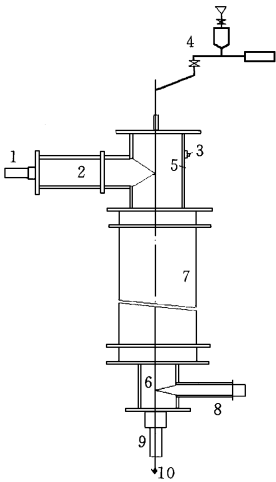
近20年来, 煤洁净燃烧已受到各国的重视和促进. 在低 NO_x 粉煤燃烧中, 通过二次燃烧来减少 NO_x 排放已得到广泛运用. 各种燃料(气、固)都可独立地作为二次燃烧燃料. 其中, 气体燃料作为次级还原燃料已得到广泛研究. 而对于煤粉、石油焦等固体燃料, 虽然它们的NO还原效率低于气体燃料, 但由于其在实际燃烧中应用广泛, 国外一些学者^[1, 2]已进行了一定研究, 但由于煤燃烧还原 NO_x 过程涉及同/异相反应机理, 与煤的种类、组分及反应中的操作参数有复杂关系, 一些重要的规律还有待揭示. 因此, 笔者在一携带流反应器上, 进行了煤粉等固体燃料燃烧对 NO_x 还原特性实验.

1 实验设备及方法

1.1 实验设备

实验在自制的燃气携带流反应器上进行(如图1所示), 预燃室中空气与乙炔预混燃烧,

通过在(3)处控制NO注入量以调节NO初值. 还原燃料通过螺旋加料器加入. 每次实验前, 先用氩气冲扫加料系统, 实验中密封以防止加料中带入空气干扰炉内气氛. 加料管下端到取样探针间为工作段(50mm(id)×1.64m), 在本实验中, 载气速度为1.5m/s, 由于固体燃料沉降速度远小于载气速度, 可以认为它们与载气以柱塞流方式运动, 柱塞流在工作段的停留时间是1.1s, 工作段通过电加热的SiC管保温. 预燃气体进入工作段后, 与还原燃料反应, 并通过取样探针收集残留固体反应物及烟气, 样气经过陶瓷过滤器和电加热保温的Teflon软管进入烟气组分分析仪. 其中 NO_x 、 N_2O 浓度用雷斯蒙特BINOS1004不分光红外分析仪, CO_2 、CO浓度用雷斯蒙特BINOS100不分光红外分



1. 预混室 2. 燃烧室 3. NO 注入口 4. 螺旋加料系统
5, 6. 三通 7. 反应段 8. 烟道 9. 取样探针 10. 样气

图 1 试验系统

析仪, O₂ 浓度用雷斯蒙特磁性式氧分析仪测量. 每次实验前对分析仪进行零气校正.

1. 2 试验物料

研究所用物料有 4 种, 煤质分析见表 1. 由表 1 可见: 这 4 种燃料挥发份分布有一定代表性. 平均粒径分布为 0~77μm.

1. 3 实验方法

本文定义预燃室中的空气过量系数为 SR₁ (stoichiometric ratio, 化学计量系数), 煤粉二次燃烧后总的空气过量系数为 SR₂. NO 还原效率定义为:

$$\eta_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}_0] - [\text{NO}]}{[\text{NO}_0]} \times 100$$

其中, [NO₀] 未进行还原前 NO 浓度值, [NO] 为与还原燃料反应后的 NO 浓度值.

实验中, 通过改变燃气组分、还原燃料量和

表 1 煤质分析结果/%

煤种	元素分析(干基)					工业分析		
	C	H	O	N	S	A ^d	V ^d	M ^{ad}
内蒙古褐煤	69.38	3.35	19.6	1.33	0.36	5.99	37.57	25.32
小龙潭褐煤	65.13	2.88	21.21	1.56	0.97	8.25	39.81	27.76
石油焦	90.63	3.76	0.27	1.79	2.73	0.12	11.35	0.7
无烟煤	70.82	2.37	4.28	0.8	0.39	17.89	10.02	—

反应温度等参数, 研究不同情况下 NO 的再燃还原特性.

2 实验结果及分析

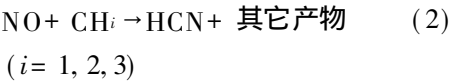
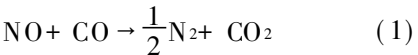
2. 1 煤种对 η_{NO} 的影响

不同煤种还原 NO 试验结果见表 2. 图 2 给出了煤的级别对 η_{NO} 影响关系. 一般而言, 衡量煤级别高低的主要因素是挥发分的含量, 对于实验中的煤种, 随着挥发分的降低 (37.57%~10.02%), η_{NO} 随之减小. 煤燃烧过程可以分为脱挥发分阶段和焦炭燃烧过程, 煤二次燃烧中 NO 还原机理主要表现在:

(1) 煤脱挥发分过程产生大量的 CH₄、CO 以及其它碳氢化合物, 在高温反应时同相燃烧, 通过反应^[3]:

表 2 还原 NO 试验结果

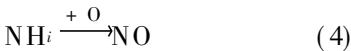
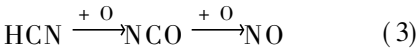
内蒙古褐煤	SR ₂	1.17	1.16	1.139	1.124
	[NO] × 10 ⁶	264	256.4	156	116
石油焦	SR ₂	1.18	1.16	1.14	1.12
	[NO] × 10 ⁶	358.4	304.8	303.2	237.2
小龙潭褐煤	SR ₂	1.13	1.02	1.0	
	[NO] × 10 ⁶	276	171.2	137.6	
无烟煤	SR ₂	1.12	1.1	1.04	1.001
	[NO] × 10 ⁶	349.6	306	303.6	283.6



进行 NO 的直接还原.

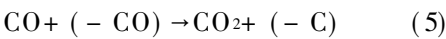
(2) 挥发分中的 CH₄、CO 等物质与氧化合

造成氧含量下降,从而抑制煤中 N 元素氧化生成 NO. 挥发分中 N 元素一般以 HCN、NH_i 基存在,并通过反应^[4]:

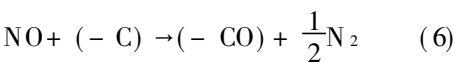


挥发分燃烧与反应(3)、(4)争氧,从而削弱了 NO 的形成.

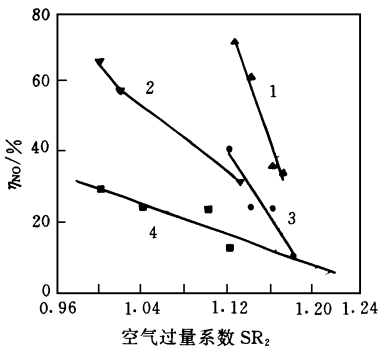
(3)挥发分中大量的 CO 成分与焦炭进行氧化反应:



促使焦炭表面活性吸附因子(-C)增多,通过反应(6)更易与 NO 化合^[5]:



从而增强了焦炭对 NO 的还原作用.



1. 内蒙古褐煤 2. 小龙潭褐煤 3. 石油焦
4. 无烟煤 $\text{SR}_1 = 1.2$ $[\text{NO}]_0 = 400 \times 10^{-6}$ 1573K
图 2 煤种与 η_{NO} 关系

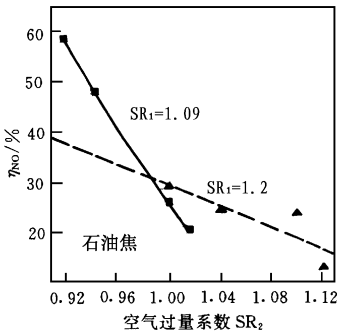
2.2 空气过量系数对 η_{NO} 的影响

不同 SR_1 还原 NO 结果见表 3.

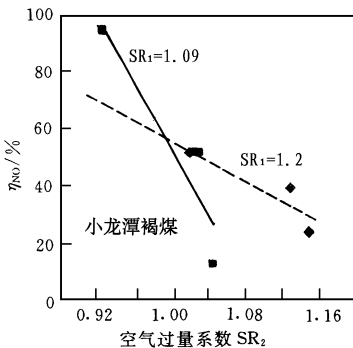
表 3 不同 SR_1 还原 NO 试验结果

石油焦	SR_2	1.017	1.0	0.9447	0.92
$\text{SR}_1 = 1.09$ $[\text{NO}] \times 10^6$		317.2	295.6	206.8	164.4
石油焦	SR_2	1.12	1.1	1.04	1.001
$\text{SR}_1 = 1.2$ $[\text{NO}] \times 10^6$		349.6	306	303.6	283.6
小龙潭褐煤	SR_2	1.0446	1.03	0.926	
$\text{SR}_1 = 1.09$ $[\text{NO}] \times 10^6$		346.8	192.4	20	
无烟煤	SR_2	1.15	1.13	1.02	
$\text{SR}_1 = 1.2$ $[\text{NO}] \times 10^6$		306.2	246	194.8	

图 3, 4 给出当改变乙炔输入量, 从而改变一级空气过剩系数, 在相同条件下与煤再燃烧的 NO 还原效率关系. 对于 $\text{SR}_1 = 1.09$, η_{NO} 的值显然高于 $\text{SR}_1 = 1.2$ 时, 且前者斜率较大; 此外, 对于实验所用的 2 种燃料, 随着 SR_2 的增高, NO 还原效率普遍降低.



$[\text{NO}]_0 = 400 \times 10^{-6}$ 1573K
图 3 SR_1 对石油焦 NO 还原特性影响



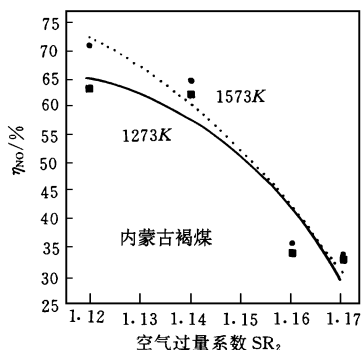
$[\text{NO}]_0 = 400 \times 10^{-6}$ 1573K
图 4 SR_1 对小龙潭褐煤 NO 还原特性影响

SR_1 相对较大时, 反应区进口处的氧浓度较低, 本实验中 SR_1 减小到 1.09 时, 氧浓度减小到 1.7%, 由图可见: 部分反应处于富燃区, 它们的 NO 还原效率也普遍大于 $\text{SR}_1 = 1.2$ 时. 当再燃反应区处于富燃工况时, 煤中的 C、H 等元素与载气中的 CO_2 发生反应, 使 CO_2 还原成 CO, 从而造成了还原性气氛, 促进了 NO 的消减反应.

而在一级空气过剩系数增加时,再燃区空气过剩系数也增加,煤中更多的碳氢基团被氧化生成 CO_2 和 H_2O ,因为这些碳氢基团都不参与 NO 的还原,从而降低了 NO 的还原效率。在固定一级空气过剩系数时,增加再燃燃料量引起 SR_2 减小,从而为 NO 的还原提供了更多的 CO 、 CH_i 基团,提高了 NO 的还原效率。

2.3 温度的影响

对于同一种煤, SR_1 相同情况下, NO 还原效率随温度改变关系见图 5。在相同的二级空气过剩系数水平时,高温(1300)时的 NO 还原效率高于较低温度时的效率。

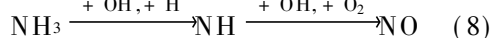
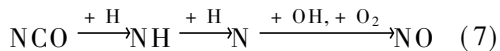


$$[\text{NO}]_0 = 400 \times 10^{-6} \quad \text{SR}_1 = 1.2$$

图 5 温度对内蒙古褐煤 NO 还原特性

2.1 节曾说明了挥发分的高低是制约煤粉再燃 NO 还原效率的重要因素,对于同一种煤,在不同温度下,挥发分的析出水平不同,文献[6]表明:高温条件下煤析出的挥发分量较高,生成的焦炭具有更大的孔隙率或比表面积,煤粉在高温条件下进行还原反应时,参与反应的焦炭较多。残炭分析也表明:经历相同的反应时间,煤粉高温时燃尽率高。因此,高温条件下,燃料再燃的 NO 还原水平较高。

由于 NO 净还原率是消减反应和生成反应的综合结果,必须考虑反应中 NO 的生成因素。高温条件下, NO 的生成更为有利,在本试验中,由于操作温度较低(1000 ~ 1300),热力 NO 生成基本可以不考虑,主要研究燃料中氮元素的输入,煤中氮生成 NO 的主要途径有:



在温度较高情况下,自由基 O 、 OH 、 H 浓度增加,会促进上述反应,增加燃料 N 向 NO 的转化率。但由于在本试验中,再燃燃料加料量很小($< 0.5\text{g/min}$),所以这部分增加量相对较小,而在实际操作的分段燃烧烧嘴中,在燃料 N 输入量较大时,具体温度取值有待优化研究。

3 结论

(1) 决定煤种 NO 还原能力高低的关键因素是挥发分含量,高挥发分的煤种的 NO 还原能力较高。

(2) 还原反应区的空气过剩系数与 NO 还原效率成反比,氧存在不利于 NO 的还原反应。

(3) 温度增高有利于 NO 与煤还原反应,同时有利于燃料 N 转化为 NO ,它们的综合作用决定总的还原效率。

参 考 文 献

- Smart J P, Morgan D J. The Effectiveness of Multi-fuel Reburning in an Internally Fuel Staged Burner for NO_x Reduction. *Fuel*, 1994, **73**(9): 1437 ~ 1442
- Hao Liu, Edward Hampartsoumian and Bernard M Gibbs. Evaluation of the optional fuel characteristics for efficient NO reduction by coal reburning. *Fuel*, 1997, **76**(11): 985 ~ 993
- Chan L K, Sarofim A F and Beer J M. Kinetics of the NO -Carbon Reaction at Fluidized Bed Combustor Conditions. *Combustion and Flames*, 1983, **52**: 37
- Kramlich J C, Cole J A, Mc Carthy J M. Mechanisms of Nitrous Oxide Formation Coal Flames. *Combustion and Flame*, 1989, **77**: 575
- De Soete G G. Heterogeneous N_2O and NO Formation from Bound Nitrogen Atoms during Coal Char Combustion. 23th Symp. (Int.) on combustion. Philadelphia, PA: The Combustion Institute, 1990, 1257 ~ 1264
- Tadafumi Adschiri et al. Prediction of CO_2 Gasification Rate of Char in Fluidized Bed Gasifier. *Fuel*, 1986, **65**: 1688 ~ 1693