燃煤流化床钙基脱硫剂对 NO转变率的影响及机理

张东平 ,池涌 ,严建华 ,李香排 ,曹玉春 ,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试验室 , 杭州 310027)

摘要 :在 Φ150 mm × 1000 mm 流化床试验台上 ,温度区间 840 ℃ ~ 960 ℃ ,研究了钙基脱硫剂品种 、粒径和 Ca/ S 比对 NO 转变率的影响 .阐述了钙基脱硫剂使 NO 转变率增加机理 .试验发现 ,同等质量钙基脱硫剂使 NO 增加的次序为氧化钙 、石灰石 、方解石 ;Ca/ S 比越大 , NO 转变率越高 ;粒径为 1 ~ 2 mm 时 NO 转变率最大 ,2 ~ 3 mm 时次之 ,0.2 ~ 1 mm 时最小 .加入脱硫剂降低了 HCl 、HF 、SO_2 的浓度 ,导致 O 、H 、HO_2 浓度升高 ,CO 的氧化反应加速 ,在床料 、燃料灰催化作用下 CO 与 NO 的反应减慢 ,最终导致 NO 浓度升高 .

关键词 :流化床 ;钙基脱硫剂 ; NO 转变率 ;机理
中图分类号 : X701 .3 文献标识码 : A 文章编号 :0250-3301(2003) 01-04-0143

Influence and Mechanism of Calcium-based Desulfurizer on NO Conversion in Fluidized Bed of Coal

Zhang Dongping , Chi Yong , Yan Jianhua , Li Xiangpai , Cao Yuchun , Cen Kefa(Clean Energy & Environment Engineering Key Laboratory of MOE , Institute for Thermal Power Engineering of Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

Abstract : On the experimental table of fluidized bed which scale was Φ150 mm × 1000 mm and temperature interval was from 840 ℃ to 960 ℃ , the influence of desulfurizer variety , particle size and molar ratios Ca/ S on nitrogen conversion to NO were studied . This paper elaborated on the mechanism of calcium-based desulfurizer lead to the increase of NO conversion rate . Experiment presented that given identical quantities , burnt calcium had maximum NO conversion rate , then limestone , calcite last . Nitrogen conversion to NO increased with increasing molar ratios Ca/ S . When the particle size was between 1 ~ 2 mm , the NO conversion rate was the maximum , second was 2 ~ 3 mm , the last 0.2 ~ 1 mm . HCl , HF , SO_2 decreased with calcium addition . At the same time H , OH , HO_2 radicals increased . The CO oxidation was favored , the reaction of monoxide and NO catalyzed by char , sand , ash will weaken , therefore NO content will increase .

Keywords : fluidized bed ; calcium-based desulfurizer ; nitrogen conversion to NO ; mechanism

研究发现 ,燃烧过程中 NO 和 SO_2 、HCl 、HF 等具有相反的作用 ,脱硫剂虽抑制了酸性气体的排放 ,却刺激了 NO 的生成[1 ~ 4 ,8] .目前对常用钙基脱硫剂促进 NO 转变率增加作用机理仍不是很清楚 .本文以燃煤时常使用的钙基脱硫剂为对象 ,通过改变脱硫剂品种 、粒径 、Ca/ S 比等参数 ,研究脱硫剂各种情况下对 NO 转变率的影响规律 .同时比较分析了 CO 、HF 、HCl 、SO_2 、NO 之间的相互影响 .

1 试验装置与测试设备

试验在浙江大学热能工程研究所圆形沸腾流化床上进行 ,结构系统如图 1 所示 .燃烧反应室由规格为 Φ150 mm × 1000 mm 的刚玉管组成的沸腾段和上部扩大了的悬浮段组成 .床料为石英砂 ,平均粒径 1.04 mm ,厚度 25cm .冷空气由鼓风机经 LZB 玻璃转子流量计送至风室 ,通过风帽式布风板进入床层 .在风室 、密相区 、悬浮段和烟道上共装有 8 个 K 型热电偶 , HP 34970A 温度采集系统每隔 10s 采集 8 个热电偶的 mV 值 ,经 RS-232 信号电缆将热信号转化为数字信号 ,联机监测记录各点温度 .炉膛与烟道之间布置旋风分离器 ,分离灰经返料风作用被送至床层再燃 .燃料通过小型皮带机输送 ,给料量通过变频调速器控制电机转速进行调节 ,

基金项目 :国家自然科学基金资助项目(59836210) ;浙江省青年科技人才专项资金项目(RC99041)
作者简介 :张东平(1973 ~) ,男 ,博士生 ,主要从事生活垃圾洁净焚烧及污染物排放预测方面的研究 .
收稿日期 :2002-01-26 ;修订日期 :2002-03-07

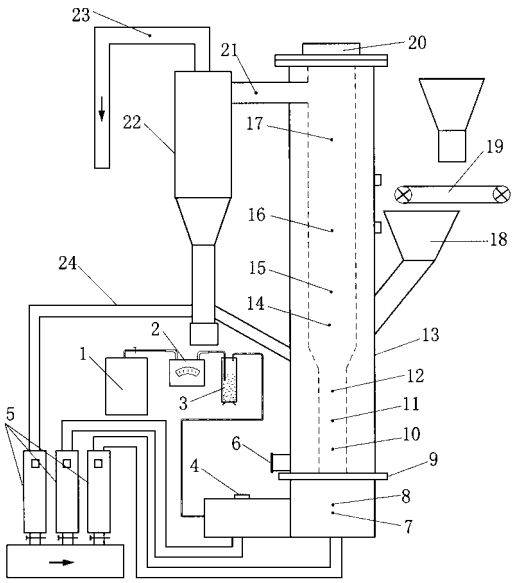

图 1 φ150 mm 沸腾流化床结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of φ150 mm bubbling fluidized bed

为防漏风特采用给料口微正压给料.采用 MSI-2000 烟气分析仪分析烟气,可测量 CO、SO_2 和 NO 等气体的浓度.HF、HCl 测量采用离子选择性电极法.运行时 O_2 维持在 6 % ~ 10 %之间,为便于比较,NO、SO_2 折算成烟气氧量为 11 % 时的数值.

2 试验材料的准备

煤为耒阳无烟煤,粒度 1 ~ 2 mm,其分析结果见表 1.试验选用 3 种钙基脱硫剂:①天然石灰石,$CaCO_3$ 含量 95.20 %,经破碎分为 0.2 ~ 1 mm、1 ~ 2 mm 和 2 ~ 3 mm 3 个粒度等级;②方解石,粒度为 1 ~ 2 mm,$CaCO_3$ 含量 93.48 %;③氧化钙,粒度为 1 ~ 2 mm,CaO 含量 97.50 %.试验时脱硫剂与煤按设计的比例均匀混合,然后通过小型皮带送入炉内.

3 试验结果与讨论

表 1 试验用煤的元素与工业分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of testing coal

样品	工业分析 / %				元素分析 / %						
	M^{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C	H	O	N	S	F/μg·g^{-1}	Cl
无烟煤	1.00	21.32	5.38	72.30	72.6	2.16	1.30	1.02	0.68	173	0.14

3.1 钙基脱硫剂促进 NO 转变率升高机理

根据氮的不同来源及反应条件,有 3 种不同生成机理的 NO:热力 NO、快速 NO 和燃料 NO.流化床属低温燃烧,可以认为烟气中 NO 全部来源于燃料.

燃料 N 主要有芳香环和胺 2 种,在挥发分析出与燃烧时,它们生成氮氧化物的型态不同.以芳香环型态存于煤中的燃料氮在挥发分燃烧时主要生成 N_2O,而以胺型态存于煤中的燃料氮则主要生成 NO[5~7],主要反应途径是:芳香环型态 N → HCN → N_2O;胺型态 N → NH_3 → NO.

无烟煤氮的存在型态主要为芳香环,NO 的产生量相对较少.加入的氧化钙刺激 HCN 转化成 NH、NH_2、NH_3,使平衡向着 NH、NH_2、NH_3 增加、HCN 减少的趋势进行,从而使 N_2O 下降而 NO 上升;氧化钙本身具有降低煤热解过程熔聚的特性[3],使煤的孔隙结构增加,比表面积增大,使 NO 生成反应更易进行;氧化钙可富集 NO 生成必需的 H、OH 或 O.富余石灰石改变了含氮挥发分的氧化路径,使反应由均相转变成多相,化学反应如下:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g) \quad (1)$$

$$CaO(s) + 2HCN(g) \rightarrow CaCN_2(s) + CO(g) + H_2(g) \text{ (还原性气氛)} \quad (2)$$

$$CaO(s) + H_2S(g) \rightarrow CaS(s) + H_2O(g) \text{ (还原性气氛)} \quad (3)$$

$$CaS(s) + 2HCN(g) + 2O_2(g) \rightarrow CaCN_2(s) + CO_2(g) + SO_2(g) + H_2(g) \text{ (氧化性气氛)} \quad (4)$$

$$CaCN_2(s) + H_2O(g) \rightarrow CaO(s) + HCN(g) + NH(g) \text{ ($CaCN_2$ 为氰氨化钙)} \quad (5)$$

$$CaCN_2(s) + 2H_2O(g) \rightarrow CaO(s) + CO(g) + 2NH_2(g) \quad (6)$$

$$CaCN_2(s) + 3H_2O(g) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g) + 2NH_3(g) \quad (7)$$

$$NHi(g) + R \rightarrow NO(g) + R'(R' \text{ 为 H 或者 } H_2, R \text{ 为含有氧原子的反应物}) \quad (8)$$

3.2　脱硫剂品种对 NO 排放的影响

从图 2 知,脱硫剂品种不同,NO 转变率将不同.3 种钙基脱硫剂,加入氧化钙 NO 增加的效果最明显,石灰石次之,方解石最差.原因是石灰石和方解石加入流化床后脱硫与煅烧同时进行,虽然煅烧速度比硫酸盐化的速度快得多,但脱硫反应形成的 $CaSO_4$ 仍造成一定份额的碳酸钙、方解石孔隙堵塞,使部分 $CaCO_3$ 仍存于石灰石与方解石中;石灰石、方解石、氧化钙虽然 Ca/S 比相同,但纯度不同,因此 CaO 生成量也不同.3 种物质中,氧化钙的纯度最高、活性最强,而方解石的纯度最低、活性最差.NO 转变率增加次序为氧化钙 > 石灰石 > 方解石.

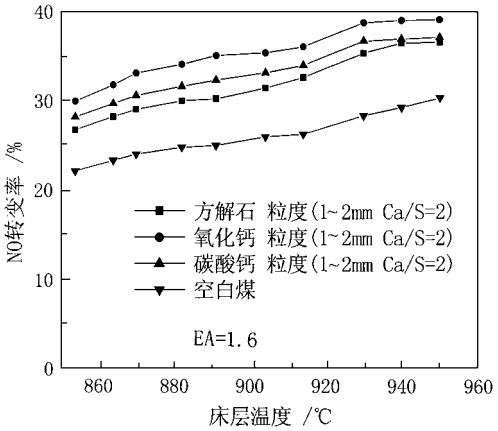

图 2　脱硫剂品种对 NO 转变率的影响

Fig.2　Effect of desulfurizer variety on NO conversion rate

3.3　Ca/S 比对 NO 转变率的影响

从化学反应式(4)可知,除了 CaO 对 NO 的形成产生影响外,SO_2 也参加了 NO 形成的化学过程.加入石灰石使 SO_2 的浓度降低,Ca/S 比越大,SO_2 浓度降低的幅度越大,反应(4)的平衡越有利于向右移动,所以 Ca/S 越大,NO 转变率越高;Ca/S 比增大,煅烧后 CaO 的浓度增大,促进了 $CaO \rightarrow CaCN_2 \rightarrow NHi \rightarrow NO$ 的转化.图 3 与图 4 表明,Ca/S 比从 2 增加到 3 时,NO 转变率大约增加了 3 ~ 4 个百分点.

3.4　脱硫剂粒径对 NO 转变率的影响

从图 5 知,NO 转变率与脱硫剂的粒度有关,粒度 0.2 ~ 1 mm 时 NO 的转变率最低.该范围 CaO 比表面积最大,气固反应最易进行,但扬析损失也最大,前者使 NO 升高,后者则相反,两者比较后者的影响更大.脱硫剂粒度在 1 ~ 2 mm 时扬析量大大减少,从而使 NO 转变率又略微升高.在粒径为 2 ~ 3 mm 时,由于脱硫剂孔隙堵塞增加,完全煅烧率下降,NO 转变率又比粒径为 1 ~ 2 mm 时略为减少.3 种粒径中,粒径 1 ~ 2 mm 时 NO 转变率增幅最大,2 ~ 3 mm 时次之,0.2 ~ 1 mm 时最小.

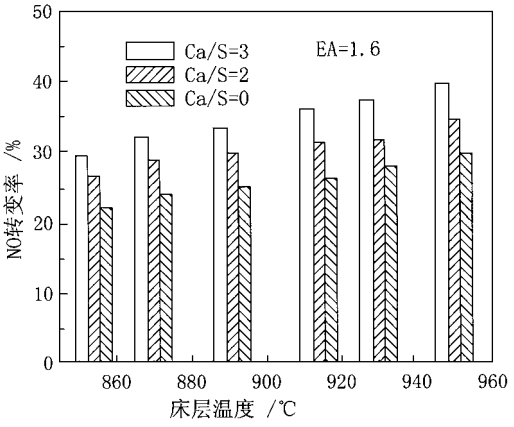

图 3　碳酸钙对 NO 转变率的影响

Fig.3　Effect of limestone on NO conversion rate

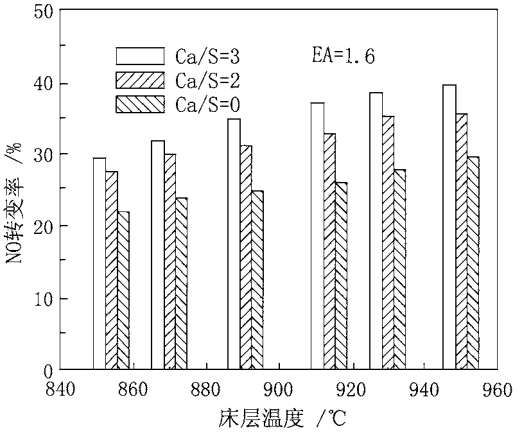

图 4　氧化钙对 NO 转变率的影响

Fig.4　Effect of burnt lime on NO conversion rate

3.5　脱硫剂对气体排放的综合影响

CO 的氧化途径如下:

$$H + O_2 \rightarrow O + OH$$

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2$$

$$O + H_2O \rightarrow OH + OH$$

$$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$$

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H \text{ 或 } CO + O \rightarrow CO_2$$

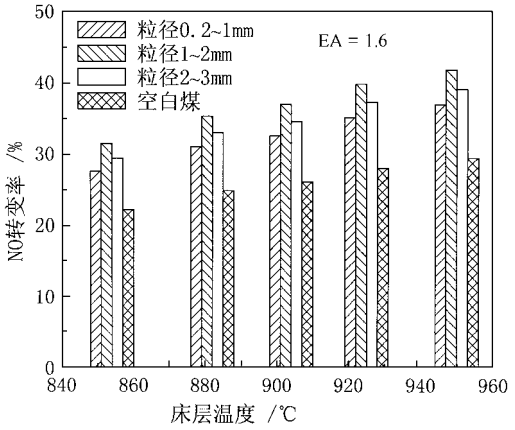

图 5 粒径对 NO 转变率的影响

Fig.5 Effect of particle size on NO conversion rate

从图 6 可知,HCl、HF、SO_2 对 CO 的氧化有强烈抑制作用[9,10].作用机理为:

$$HR + O \rightarrow OH + R$$

$$HO_2 + R \rightarrow HR + O_2$$

$$H + R + M \rightarrow HR + M$$

$$HR + OH \rightarrow H_2O + R \text{ (R 为 F 或 Cl)}$$

$$SO_2 + O \rightarrow SO_3$$

最后 4 个反应都是链终止反应,消耗了一部分 O、H、HO_2,而 O、H、HO_2 都是 CO 氧化反应必不可少的.加入脱硫剂降低了 HCl、HF、SO_2 的排放浓度,而 HF 等气体浓度减少又造成链式正反应的削弱,O、OH、HO_2 的浓度将增大,从而使 CO 的氧化速度加快.钙硫比越大,HCl、HF、SO_2 浓度越低,链式正方向反应越慢,O、OH、HO_2 浓度越高,CO 的消减速度也越快.

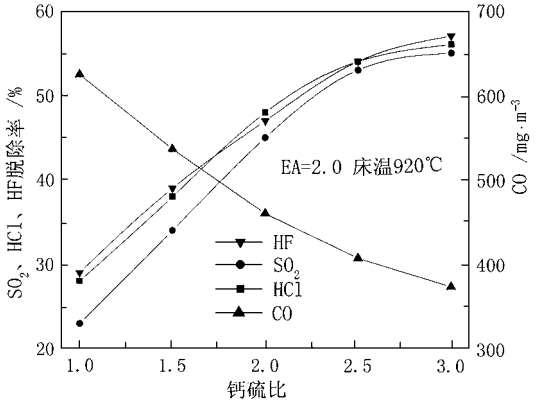

图 6 脱硫剂对气体排放的综合影响

Fig.6 Comprehensive influence of desulferizer on gaseous emission

在流化床密相区,CO 在床料、灰、焦炭的催化作用下与 NO 发生反应,从而导致部分 NO 转化为 N_2.因此 NO 浓度会随着钙硫比的增大而增大.

4 结论

(1) 钙基脱硫剂打破了无烟煤热解产物 HCN 和 NH_3 的浓度平衡,使 NH_3 增加,HCN 减少,从而刺激 NO 转变率的提高.

(2) Ca/S 比增大,促进 $CaO \rightarrow CaCN_2 \rightarrow NH_i \rightarrow NO$ 的转化,因此 NO 转变率提高.粒度相同的钙基脱硫剂中,NO 转变率增加大小顺序为氧化钙 > 碳酸钙 > 方解石.NO 转变率与脱硫剂粒度有关,粒度 1 ~ 2 mm 时 NO 转变率最高,2 ~ 3 mm 时次之,0.2 ~ 1 mm 时由于扬析增大而最低.

(3) 加入脱硫剂降低了 HCl、HF、SO_2 的浓度,从而 O、H、HO_2 浓度升高,CO 的氧化反应将加速,在床料、燃料灰、脱硫剂催化作用下 CO 与 NO 的反应减慢,最终导致 NO 浓度升高.

参考文献:

1 Jensen A, Johnson J E, Dam-Johansen K. Formation of NO and nitrous oxide form homogeneous oxidation of hydrogen cyanide at the fluidized bed combustion conditions. Proc. 12th Int. Conf. on FBC. Rubow L N and commonwealth G. San Diego: ASME Press, 1993, 447 ~ 454.

2 卜成,曹欣玉,李绚天等. The influence of limestone addition on NO_x emission during sulfur retention in fluidized bed combustion. In: Ed. Feng J K. Coal combustion. 1988, 947 ~ 954.

3 Amand L E, Andersson S. Emission of Nitrous Oxide from Fluidized Bed Boilers. In: Proc. of 10th Int. Conf. on Fluidized Bed combustion. ASME, 1989, 49 ~ 55.

4 Hayhurst A N, Lawrence A D. The Effect of Solid CaO on the Production of NO_x and N_2O in Fluidized Bed Combustors: Studies Using Pyridine as a Prototypical Nitrogenous Fuel. Combustion and Flame, 1996, **105**: 511 ~ 527.

5 Hiltunen M, Kilpinen P, Hupa M. N_2O emission from CFB boilers: Experimental results and chemical interpretation. Proc. 11th Int. conf. on FBC. Ed. Anthony E J. Montreal, Canada: ASME Press, 1991, 678 ~ 694.

6 岑可法等. 循环流化床锅炉理论设计与运行. 北京:中国电力出版社, 1997. 398 ~ 399.

7 刘皓等. 流化床煤燃烧 N_2O、SO_2 及 NO_x 的消减. 华中理工大学学报, 1996, **24**(11): 103 ~ 105.

8 Liu H, Gibbs B M. The influence of calcined limestone on NO_x and N_2O emissions from char combustion in fluidized bed combustors. Fuel, 2001, **80**: 1211 ~ 1215.

9 Hampart Soumian E, W nimmo. Nitrogen sulfur interaction in coal flame. Fuel, 2001, **80**: 887 ~ 897.

10 Francesco Miccio, Gerhard Loffler. The influence of SO_2 level and operating conditions on NO_x and N_2O emissions during fluidized bed combustions of coal. Fuel, 2001, **80**: 1555 ~ 1566.