文章编号: 0253-2409(2007)05-0523-05

再燃煤粉的 NO还原特性研究

刘艳华, 张晓燕, 刘银河, 车得福
(西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安　710049)

摘　要: 实验研究了原煤、煤焦以及煤在不同气氛下受热得到的气体产物对 NO的还原特性。结果表明, 原煤的 NO还原能力不仅与其挥发分含量有关, 还与煤中的矿物质有关; 制焦气氛中的 O_2 能改变煤焦对 NO的还原能力, 其改变与煤种有关。高挥发分煤所释放的挥发性产物对 NO的还原率也高, 但 Tongchuan(TC)煤除外。TC煤的挥发分含量不高, 但由 TC煤得到的挥发物对 NO的还原率与高挥发分的 Sanxie(SX)和 Shenmu(SM)煤释放的挥发物相当。煤在 N_2 环境下所释放的气体产物对 NO的还原能力比 CO_2 气氛下释放的气体产物对 NO的还原能力强, 但 TC煤除外。同样, 制气气氛中的氧对燃煤挥发物的 NO还原能力的影响也很大, 这种影响与煤种有关。

关键词: 燃煤再燃; 脱硝技术; NO还原率
中图分类号: X131.1　　文献标识码: A

NO reduction behavior of coal powder used for reburning

LIU Yan-hua, ZHANG Xiao-yan, LIU Yin-he, CHE De-fu
(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an　710049, China)

Abstract: The effect of coal, char, and volatiles (obtained from coal under different conditions) on NO reduction behavior has been investigated. The results show that original coal has an ability to reduce NO emission, and its efficiency depends on coal type and minerals within it. Atmosphere and temperature for char-making process influence the behavior of chars in reducing NO emission. Oxygen in char-making atmosphere can change the action of chars depending on coal types. The volatiles released from high-volatile coal have a greater capacity for NO reduction, and the volatiles obtained in N_2 have a greater capacity for NO reduction than that obtained in CO_2, whereas the minerals in coal can break this trend. O_2 in volatile-making atmosphere also affects NO reduction of volatiles depending on coal types. For Tongchuan(TC), it decreases with the increase in amount of O_2 added. For Sanxie(SX), Shenmu(SM), and Jiaozuo(JZ), the best NO reduction efficiency appears when the amount of O_2 added is 3%.

Key words: coal reburning; NO_x reduction; percentage of NO reduction

燃料再燃是炉内脱硝的重要方法之一, 一般以燃气为再燃燃料时的脱硝效果最好[1~3], 但由于燃料来源的限制, 很多学者一直寻求以煤作为替代的再燃燃料[4~7], 其优点是, 成本低、原料来源方便, 但要保证再燃效果必需要充分了解良好再燃气体形成的条件, 才能合理、有效地制造出优质的还原气体。除了煤所释放的挥发物外, 能起还原作用的还有煤粉本身和由煤粉热解所得到的煤焦。为了了解燃煤再燃过程中各还原成分的作用, 本研究在前期工作的基础上[8,9], 用原煤、煤焦以及煤在不同气氛下受热得到的气体产物进行了 NO的还原实验, 研究了原煤的还原特性、制焦条件对煤焦还原特性的影响以及制气条件对燃煤挥发物还原特性的影响等。

1　实验部分

1.1　煤焦的制备及煤粉和煤焦还原实验　煤焦的制取以及煤粉和煤焦还原实验在 U型石英管固定床反应系统上进行, 具体结构见图 1。

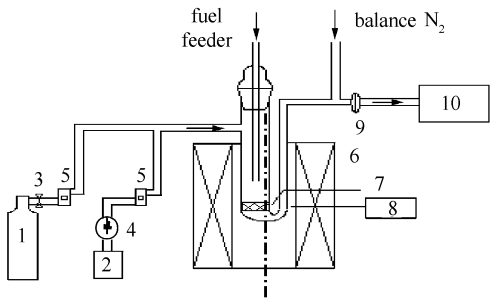

图 1　煤与煤焦还原实验装置示意图

Figure 1　Experimental setup

1: NO cylinder; 2: gas-bag; 3: reducing valve; 4: air pump; 5: flow meter; 6: electric heater; 7: silica wool bed; 8: temperature regulator; 9: filter unit; 10: gas analyzer

收稿日期: 2007-01-18; 修回日期: 2007-05-09。
基金项目: 国家自然科学基金(50576071, 50676076)。
联系作者: 刘艳华(1963-), 女, 吉林人, 教授, 博士, 主要从事燃煤污染物控制研究, E-mail: yhliu@mail.xjtu.edu.cn。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

其中气瓶 1为高纯氮气(99.999%)。制焦前设定电炉温度为 700℃,用气体吹扫石英反应管,称取 0.3 g煤粉加入到给粉装置中,制焦气体(或热解保护气 N_2)流量为 350 mL/min,将煤粉吹入反应管内的石英棉上并迅速关闭阀门。2 min后将石英管从电炉中取出,在 N_2 保护下置于空气中冷却至室温,取出煤焦备用。制焦气氛分别为(1)氮气(99.999%),其焦记为 Char in N_2;(2) CO_2(99.999%),其焦记为 Char in CO_2;(3) O_2 与 CO_2 的混合气体,其中 O_2 体积分数为 3%,其焦记为 Char in 3% O_2/CO_2。

煤粉和煤焦的还原特性实验仍在图 1的系统中进行,此时气瓶 1为 NO标准气体((2 000±10)×10^{-6} NO/N_2),气袋 2为 CO_2、N_2、O_2 的混合气体,两路气体流量均为 400 mL/min,反应器入口模拟烟气的组成为 CO_2 14%、N_2 83.9%、O_2 2%、NO 0.1%。实验开始前将电炉温度设置为 1 100℃,称取 0.25 g煤粉(煤焦)由给粉装置送入实验系统,由芬兰 Temet Instrument Oy公司生产的 Gasmet傅里叶红外气体分析仪在线测量烟气成分。当 NO浓度回升到初始值时,停止实验。实验所用煤分别为三斜、神木、铜川和焦作煤,其工业分析、元素分析及灰分分析见表 1和表 2。

表 1 煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyse of coal samples

Sample	Proximate analysis w_{ad}/%				FC/V	Ultimate analysis w_d/%				
	M	A	V	FC		C	H	N	S	O
Sanxie(SX)	10.96	9.14	33.69	46.22	1.37	67.28	4.24	0.81	0.23	17.18
Shenmu(SM)	2.60	6.56	32.76	58.08	1.77	73.63	4.54	0.95	0.34	11.38
Tongchuan(TC)	0.80	38.10	14.62	46.48	3.18	45.23	2.52	0.8	3.61	9.43
Jiaozuo(JZ)	0.76	18.90	5.10	75.24	14.75	75.61	2.25	0.73	0.73	1.64

表 2 煤的灰分分析

Table 2 Ash analyse of coal samples

Sample	Ash composition w/%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	SO_3
Sanxie(SX)	53.08	17.10	5.24	12.63	1.34	1.80	1.79	0.94	3.93
Shenmu(SM)	52.87	16.56	5.78	13.37	1.24	0.24	2.85	0.78	3.20
Tongchuan(TC)	48.92	32.36	6.70	3.47	0.55	0.16	2.80	1.18	2.83
Jiaozuo(JZ)	49.98	32.86	4.24	4.65	0.77	1.25	0.98	1.40	3.04

1.2 燃煤挥发产物的 NO还原实验 燃煤挥发物的 NO还原实验在石英管固定床两段反应系统中进行。具体装置见图 2。再燃气体的制取在实验系统的石英反应管上部进行,温度设为 700℃。制气气氛分别为,氮气(99.999%); CO_2(99.999%); O_2 与 CO_2 的混合气,O_2 分别占 3%和占 6%(体积比)。

实验系统中的微量给粉装置通过硅胶管与石英管反应器连接。上下两段电炉的温度分别为 700℃和 1100℃。制气气体(或保护气)流量为 750 mL/min,对石英反应管吹扫后,将称好的 0.25 g煤样由给粉装置吹入反应器,NO标准气体(2×10^{-3})的流量为 380 mL/min,稀释用 N_2 流量为 380 mL/min。用傅里叶红外气体分析仪在线采集和分析数据,当 Calcmet软件分析结果显示 NO浓度再次回升到稳定值时停止本次实验。还原段入口通入稀释后的 NO/N_2 气体,进入石英反应管前的浓度为 1×10^{-3}。

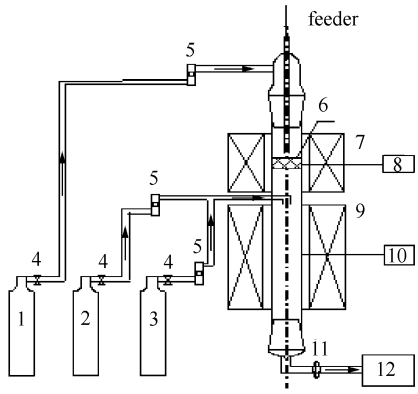

图 2 石英管固定床两段反应系统示意图

Figure 2 Experimental setup

1: gasifying agent; 2: NO cylinder; 3: N_2 cylinder; 4: reducing valve; 5: flow meter; 6: silica wool bed; 7: electric heater 1; 8: volatile-waking part; 9: electric heater 2; 10: reducing part; 11: filter unit; 12: gas analyzer

1.3 数据处理 本实验为非稳态过程,为方便比

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

较, 定义反应时间 t内的还原率为:

$$\eta_{NO} = 100 - 100 \times \frac{\int_0^t (NO + NO_2)\,dt}{NO_{init} \times t}$$

其中 NO 和 NO_2 分别为 NO 和 NO_2 的瞬时值, NO_{init}为 NO 的初始浓度, 即加入煤粉前测得的 NO 浓度, 以加入煤粉的时刻为时间刻度 0。积分区间为发生还原反应的时间段, 在实验中, t取为 NO 浓度回升到初始浓度的 90% 的时刻。

2　结果与讨论

2 1　原煤还原特性　图 3给出的是原煤对 NO 的还原率数据, 还原区温度 1 100 ℃。由图 3可以看出, 实验所用四种煤对 NO 均具有还原能力, 但不同种类的煤对 NO 的还原能力不同。在所研究的四种煤中 SM 煤为高挥分煤而 TC 煤为低挥发分煤, 他们对 NO 的还原能力较强, 还原率大于 60%, SX 煤为高挥分煤而 JZ 煤为低挥发分煤, 他们对 NO 的还原能力略低, 均低于 60%。上述结果说明, 原煤对 NO 的还原能力不仅与煤的挥发分含量有关, 还与其他因素有关, 作者认为导致这种结果的原因是煤所含的矿物质[10]。SM 煤和 TC 煤的共同特点是煤灰中的 Na_2O 含量相近 (见表 2), 但均明显高于其他二种煤, SM 煤和 TC 煤灰中的 Fe_2O_3 含量也高于其他二种煤, 因此, 煤中的钠盐矿物质和含铁矿物质可能是造成 SM 煤和 TC 煤 NO 还原特性略优的原因。

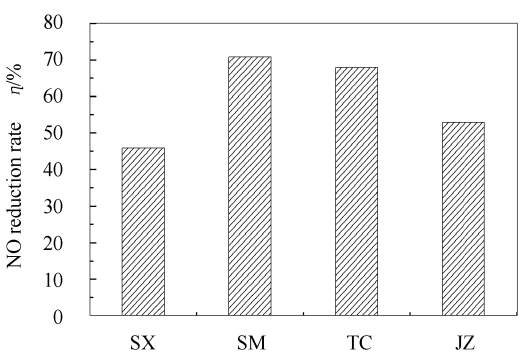

图 3　原煤对 NO 的还原率

Figure 3　NO reduction rate for original coal

2 2　煤焦还原特性

2 2 1　制焦气氛对煤焦还原能力的影响　图 4给出的是 N_2 和 CO_2 气氛下制得的煤焦对 NO 的还原率数据。由图 4可以看出, 无论气氛如何, 由 SM 煤和 TC 煤得到的煤焦与其相应的原煤一样对 NO 的还原率相对比较高, 说明煤焦中的灰成分 (由原煤中的矿物质转化而来)对煤焦的 NO 还原能力有促进作用。制焦气氛对煤焦的 NO 还原特性有影响, 不同气氛下得到的煤焦对 NO 的还原率不同。SX 煤和 SM 这两种高挥发分煤在 N_2 气氛下制得的焦对 NO 的还原能力比 CO_2 气氛下得到的焦高, 而 TC 和 JZ 这两种低挥发分煤在 N_2 环境制得的煤焦对 NO 的还原率反而比 CO_2 气氛下得到的焦对 NO 的还原能力低, 其原因还有待进一步研究。

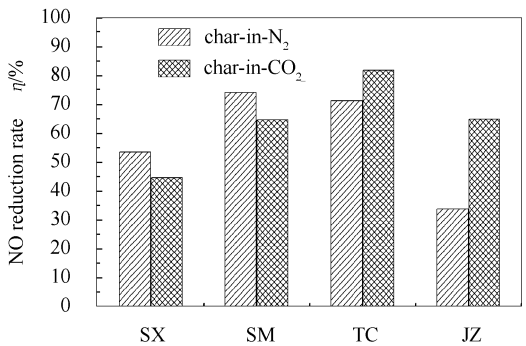

图 4　制焦气氛对煤焦 NO还原率的影响

Figure 4　Effect of char preparation atmosphere on NO reduction rate of the char

2 2 2　制焦温度对煤焦还原能力的影响　图 5给出的是 N_2 气氛下 700 ℃和 1 100 ℃下制得的煤焦对 NO 还原率的数据。由图 5可以看出, 制焦温度不同, 煤焦对 NO 的还原率不同, 对于 SX、SM 和 TC 煤来讲, 1 100℃高温热解焦对 NO 的还原能力比低温焦 (700 ℃)低。由 JZ 煤焦制得的煤焦情况相反, 由 JZ 煤制得的高温焦对 NO 的还原能力较其低温焦高。可见制焦温度影响煤焦对 NO 的还原能力, 这种影响与煤种有关。

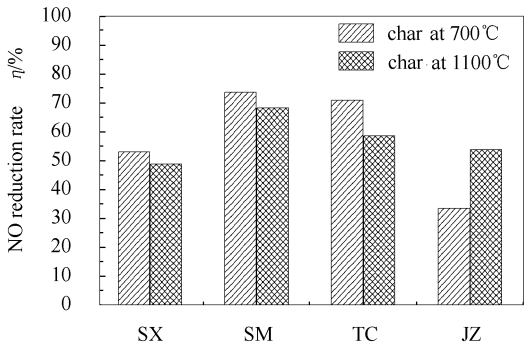

图 5　N_2 气氛下制焦温度对煤焦 NO 还原率的影响

Figure 5　Effect of temperature for chars prepared in N_2 on NO reduction rate of the chars

2 2 3　制焦过程中氧对煤焦脱硝能力的影响　图 6给出的是 CO_2 气氛中有氧及无氧时制得的煤焦对 NO 还原率的数据。由图 6可以看出, CO_2 气氛中

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

含有 O_2 能够改变煤焦对 NO 的还原能力,这种改变与煤种有关。除 TC 煤外,在由 SX、SM 和 JZ 煤制取煤焦的过程中加氧均能提高其煤焦对 NO 的还原率。在有少量 O_2 的气氛中气化,焦表面形成多孔和易碎结构,增大了自身的比表面积,从而增强与 NO 反应的还原能力。Lee 等[11]在流化床温度范围内研究发现,氧化性气氛下生成的煤焦具有较大的还原能力,在氧浓度为 3% 时生成的煤焦还原 NO 能力最强。Chambrion 等[12]用酚醛树脂焦研究了焦表面含氧基团对焦还原 NO 的影响,发现表面经氧化处理的焦(可近似代表在氧化性气氛下生成的焦)对 NO 的还原能力较强。但是本研究中,在 TC 煤制焦的气氛中加入 O_2 后,所得到的 TC 煤焦对 NO 的还原能力比不加氧时低,即制焦气氛中氧降低了 TC 煤焦对 NO 的还原能力,说明 O_2 的影响与煤种有关。

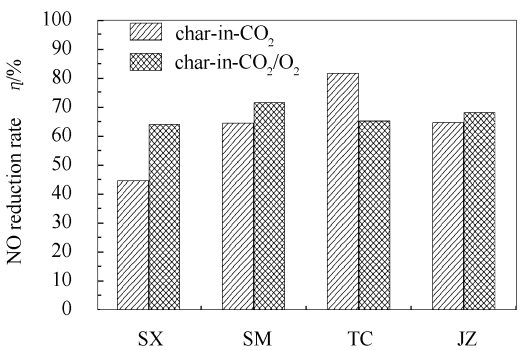

图 6 制焦过程中氧对煤焦 NO 还原率的影响

Figure 6 Effect of O_2 for char-making process on NO reduction rate of the chars obtained

2.3 燃煤挥发产物的还原特性

2.3.1 再燃气氛对燃煤挥发物的 NO 还原特性的影响 图 7给出的是制气段在 N_2 和 CO_2 气氛下由燃煤所释放的挥发物进入还原段后对 NO 的还原率数据。由图 7可知,无论气氛如何,高挥发分煤所释放的挥发性产物对 NO 的还原率也高,JZ 煤为低挥发分煤,其所释放的挥发物对 NO 的还原率也低,但 TC 煤除外。虽然 TC 煤的挥发分含量不高,但由 TC 煤得到的挥发物对 NO 的还原率与 SX 和 SM 煤释放的挥发物相当,可见煤中的矿物质对煤所释放的挥发物的还原能力影响很大。

由图 7还可以看出,高挥发分含量的 SX 和 SM 煤在 N_2 气氛下所释放的气体产物对 NO 的还原率比在 CO_2 气氛下所释放的气体产物对 NO 的还原率高。因为 N_2 气氛为还原性气氛,生成的还原成分量多,生成的副产品 NO 的量少,还原气氛本身自耗的还原成分就少,进入还原段后,挥发物中的还原剂主要用于还原还原区段的 NO,因而其还原能力就强,但 TC 煤不符合该规律,作者认为除了气氛外,煤中所含的矿物质对燃煤热解过程中还原气体的特性也有影响。由于 TC 煤中所含矿物质的特殊性导致由 TC 煤在 CO_2 气氛下所生成的挥发性产物对 NO 的还原率比 N_2 气氛下的相应值高。

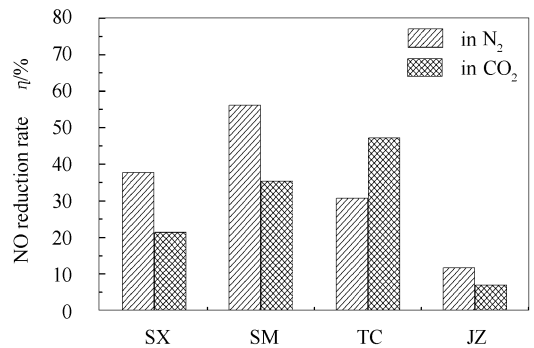

图 7 制气气氛对燃煤挥发物的 NO 还原率的影响

Figure 7 Effect of atmosphere for volatile making process on the NO reduction rate of the volatiles

2.3.2 氧对燃煤挥发产物的 NO 还原特性的影响 图 8给出了制气段为 CO_2 和 CO_2 加氧的气氛下燃煤所释放的挥发物进入还原段后对 NO 的还原率数据。

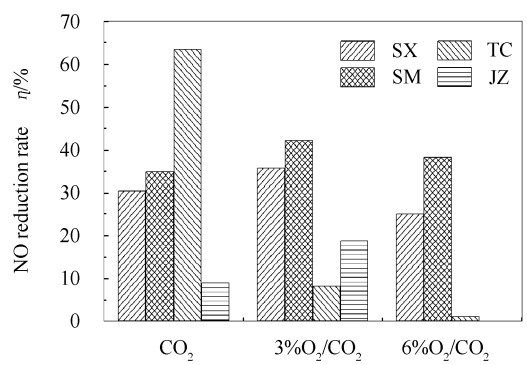

图 8 氧对挥发分 NO 还原性能的影响

Figure 8 Effect of O_2 for volatile making process on NO reduction rate of volatiles

由图 8可以看出,氧对燃煤挥发物还原性能的影响很大,这种影响与煤种有关。对于 TC 煤来讲,CO_2 气氛下制得的挥发产物对 NO 有很高的还原能力,但当制气环境中加入氧后其挥发产物对 NO 的还原能力急剧下降,且其下降幅度随氧含量的增加而增大。对于另外三种煤来讲,氧的影响规律不明显,当氧的含量适当时(3%),氧有增进其挥发物对 NO 的还原能力的趋势。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.3.3　还原段温度对燃煤挥发产物的 NO 还原特性的影响　图 9给出的是还原段温度变化时, TC 煤和 SX 煤在 CO_2 在环境下制得的挥发成分对 NO 还原率数据。由图 9可见看到, NO 还原效率随还原段温度的升高而升高, 这与大部分研究者的结论一致。通常认为, 典型的再燃条件下, 即过量空气系数小于 0.95时, 还原区温度越高越有利于还原反应的进行[13, 14], 其温度在 1 100 ℃ ~ 1 300 ℃。从本实验结果可以看出, 900 ℃时还原率已很低, SX 煤的再燃气体气在 900 ℃时已没有还原能力。值得注意的是, TC 煤的挥发产物在 900 ℃时的还原率仍然很高。Splieth off等[14, 15]测出挥发分气体含量, 按其比例配制混合气体用作再燃燃料, 发现还原效果不如实际挥发分, 作者猜测可能是挥发分中焦油作用的结果, 但不确定促进还原的是焦油中的含氮物质还是芳香环。

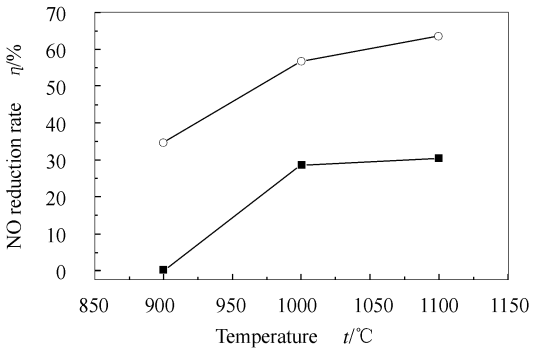

图 9　还原段温度对煤挥发分 NO 还原能力的影响

Figure 9　Temperature for volatile making process on NO reduction rate of the volatiles

■: SX; ○: TC

参考文献:

[1] SHEN B X, YAO Q, XU X C. Kinetic model for natural gas reburning[J]. Fuel Process Technol, 2004, **85**(5): 1301-1315.

[2] ZAMANSKV V M, SHEKDON M S, MALY P M. Enhanced NO_x reduction by interaction of nitrogen and sodium compounds in the reburning zone. 27th Symposium (International) on Combustion[C]. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1998: 3001-3008.

[3] XU H, SMOOT L D, HILL S C. Computational model for NO_x reduction by advanced reburning[J]. Energy Fuels, 1999, **13**(2): 411-420.

[4] 周昊, 邱坤赞, 王智化, 翁安心, 岑可法, 樊建人. 煤种及煤粉细度对炉内再燃过程脱硝和燃尽特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(2): 147-150.
(ZHOU Hao, QIU Kun-zan, WANG Zhi-hua, WENG An-xin, CEN Ke-fa, FAN Jian-ren. Study of coal rank and fineness on NO_x reduction with coal reburning technology[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(2): 147-150.)

[5] MOVEDA D K, LI B, MALY P. Experimental/modeling studies of the use of coal-based reburning fuels for NO_x control. Twelfth International Pittsburgh Coal Conference[C]. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1995: 1119-1124.

[6] BURCH T E, TILIMAN F R, CHEN W Y, LESTER T W, CONWAY R B, STERLING A M. Partitioning of nitrogenous species in the fuel-rich stage of reburning[J]. Energy Fuels, 1991, **5**(2): 231-237.

[7] McCAHEY S, McMULLAN J T, WILLIAMS B C. Techno-economic analysis of NO_x reduction technologies in p.f. boilers[J]. Fuel, 1999, **78**(5): 1771-1778.

[8] 刘艳华, 车得福, 徐通模. 煤中矿物质对燃煤污染物排放特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(1): 18-23.
(LIU Yan-hua, CHE De-fu, XU Tong-mo. Effects of minerals on pollutant emission during coal combustion[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, **33**(1): 18-23.)

[9] 李强, 车得福, 刘银河, 徐通模. 煤焦油二次热解过程中 HCN及 NH_3 释放特性研究[J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(2): 161-165.
(LI Qiang, CHE De-fu, LIU Yin-he, XU Tong-mo. Investigation on HCN and NH_3 formation during secondary pyrolysis of coal tars[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, **33**(2): 161-165.)

[10] LU Y, CHE D, XU T. The effects of indigenous minerals in a coal on the emissions of NO and SO_2 during combustion[J]. Combust Flame, 2004, **138**(4): 403-405.

[11] LEE J K, SUH D J, PARK S, PATK D. Effects of pyrolysis conditions on the reacting of char for the reduction of nitric oxide with ammonia[J]. Fuel, 1993, **72**(4): 935-939.

[12] CHAMBRION P, ORIKASA H, SUZUKI T, KYOTANI T, TOMITA. A study of the C-NO reaction by using isotopically labeled C and NO[J]. Fuel, 1997, **76**(6): 493-498.

[13] ALZUETA M U, GLATBORG P, DAM-JOHANSEN K. Low temperature interactions between hydrocarbons and nitric oxide: An experimental study[J]. Combust Flame, 1997, **109**(1): 25-36.

[14] SPLIETHOFF H, GREUL U, RUDIGER H, HEIN K R G. Basic effects on NO_x emissions in air staging and reburning at a bench-scale test facility[J]. Fuel, 1996, **75**(5): 560-564.

[15] RUDIGER H, GREUL U, SPLIETHOFF H, HARTMUT S, HEIN K R G. Distribution of fuel nitrogen in pyrolysis products used for reburning[J]. Fuel, 1997, **76**(3): 201-205.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net