第 33卷第 2期　　煤　炭　学　报　　Vol. 33　No. 2
2008年　2月　　JOURNAL OF CHINA COAL SOCIETY　　Feb.　2008

文章编号: 0253 - 9993(2008)02 - 0193 - 04

焦炭与原煤混烧和分别燃烧时 NO生成的差异性

贾　琼, 车得福, 刘银河, 刘艳华

(西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安　710049)

摘　要: 以 3种具有不同煤阶的原煤作为试样, 将其热解后制备的焦炭与原煤采用 2种方法进行实验: 混烧和分别燃烧, 在 973～1 373 K范围内研究了 NO的生成规律. 研究发现, 焦炭和原煤混烧生成的 NO大于其分别燃烧时生成的 NO的总和. 而且当焦炭占混合物的质量分数为 13.04 %时, 随着燃烧温度的提高, 2种方法所得 NO的差异还有增大的趋势. 在此温度范围内, 当混烧时, 焦炭对 NO的主要作用表现为对其前驱物的吸附.

关键词: NO; 焦炭; 原煤; 燃烧

中图分类号: TQ534　　**文献标识码**: A

The difference in NO emission between blend combustion and split combustion of char/coal

JIA Qiong, CHE De-fu, LIU Yin-he, LIU Yan-hua

(*School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an* 710049, *China*)

Abstract: The formation of nitric oxide was studied on a fixed bed reactor with two methods: char/coal blend combustion and char/coal split combustion. The char was generated from coal pyrolysis in the temperature range of 973～1 373 K. Nitric oxide emission during char/coal blend combustion is higher than the total nitric oxide emission from char/coal split combustion. Furthermore, the difference of nitric oxide emission between the two methods increases with temperature while the mass fraction of char in the blend is 13.04 %. The dominating role of the char is to absorb the precursors of nitric oxide during char/coal blend combustion.

Key words: nitric oxide; char; coal; combustion

各国政府近年来对燃煤过程中氮氧化物的排放制定了越来越严格的标准, 氮氧化物的控制已经引起了人们的高度重视. 空气分级和燃料分级燃烧作为低 NO_x 燃烧技术以其经济、有效等优点受到青睐[1～3]. 无论对于空气分级燃烧还是燃料分级燃烧, 其核心思想均是利用富燃料区能够抑制氮氧化物的生成. 在该区域由于氧气的浓度较低, 部分原煤受周围高温环境的影响而热解, 随着挥发分的析出, 残留的焦炭将以不同比例与原煤混合在一起. 近年来出现的混煤燃烧降低氮氧化物生成的技术也是基于这种思想[4]. 由于焦炭燃烧生成的氮氧化物是氮氧化物排放的主要来源, 焦炭还会不同程度地破坏已经生成的氮氧化物, 因此这些混合均匀程度不等的焦炭和原煤在燃烧过程中生成氮氧化物的总量就成为能否有效地降低氮氧化物排放的关键[5].

笔者针对焦炭和原煤混合程度的 2种极端情况, 即完全均匀混合与完全分离, 在 973～1 373 K的温

收稿日期: 2007 - 04 - 27　　**责任编辑**: 柳玉柏
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (NSFC50576071, NSFC50676076)
作者简介: 贾　琼 (1982—), 男, 河北定州人, 硕士研究生. Tel: 029 - 82663944, E - mail: hawkful@gmail.com

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

度范围内研究其燃烧时氮氧化物的生成规律. 实验结果将有助于空气分级和燃料分级技术的应用，通过合理匹配各种控制参数达到降低氮氧化物排放的目的，对于掌握焦炭氮向氮氧化物的转化机理，以及分析焦炭在燃烧过程中与多种含氮产物之间的相互作用具有十分重要的意义.

1 实 验

1.1 实验方案

实验过程中原煤的热解制焦和焦炭、原煤及其混合物的燃烧均在图 1所示的固定床反应系统中完成. 调节电炉温度达到预设值，打开 Ar和 N_2，关闭 O_2，使反应系统处于惰性气氛中，通过给粉系统将原煤送入石英管反应器中，原煤恒温热解后所得焦炭通过烧瓶收集备用. 将在相同条件下热解制备的焦炭分成质量相等的 2份：1份单独燃烧，将焦炭单独燃烧后所生成 NO的质量与 0.1 g的原煤单独燃烧生成 NO的质量相加，两者之和就是分别燃烧生成的 NO；另 1份与 0.1 g的原煤均匀混合后燃烧，测量并计算出混烧生成的 NO的质量. 在焦炭、原煤或焦炭和原煤的混合物送入反应器前打开 O_2，当燃料送入反应器后会在恒温下燃烧. 为了研究方便，实验中保持焦炭的燃烧温度与其制备时原煤的热解温度相同，Ar，O_2 和 N_2 的流量分别为 360，240，600 mL/min. 通过与反应器尾部相连的傅里叶红外烟气分析仪可以对多种气体 (如 NO，N_2O，HCN，CO) 的浓度进行在线测量，其测量误差不超过 ±0.2 %.

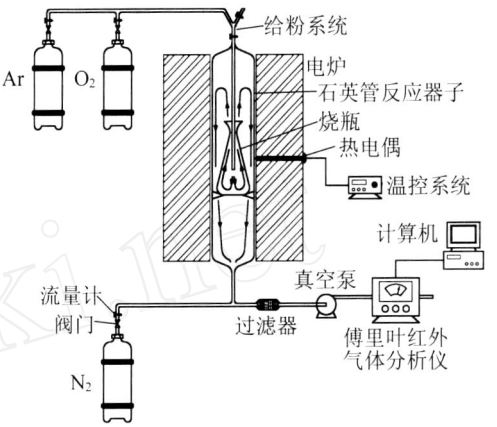

图 1 实验系统

Fig. 1 Experiment system

1.2 煤 样

选取 3种具有不同煤阶的煤样进行实验，其工业分析和元素分析见表 1. 原煤经过研磨后，筛分成直径为 75～98 μm的颗粒，并放置在温度恒为 378 K的干燥箱中干燥 24 h以上.

表 1 原煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of coal samples

原 煤	工业分析 /%			元素分析 /%				
	V	*A*	FC	*w*(C)	*w*(H)	*w*(N)	*w*(S)	*w*(O)*
神木	35.55	4.82	51.10	71.83	4.29	1.14	0.81	12.69
铜川	14.62	38.10	46.48	45.23	2.52	0.80	3.61	9.43
焦作	5.10	18.90	75.24	75.61	2.25	0.73	0.73	1.64

* 通过作差获得.

2 结果与讨论

2.1 NO生成量的计算

燃烧过程中生成的 NO的质量可以通过下式计算获得，即

$$w(\mathrm{NO}) = \frac{1}{V} M Q \int_{t_1}^{t_2} c \, \mathrm{d}t, \tag{1}$$

式中，*M* 为 NO的摩尔质量，*M* = 30 g/mol；*Q* 为总的气体体积流量，*Q* = 0.02 L/s；*c* 为氮氧化物的在某一时刻的瞬时体积浓度，μL/L；$t_2 - t_1$ 为混合物完全燃烧所需的时间间隔，s；*V* 为测量状态 (压力为 95 kPa、温度为 453 K) 下气体的摩尔体积常数，*V* = 39.64 L/mol

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2　焦炭质量分数的影响

在煤的实际燃烧过程中，焦炭一般在局部 O_2 浓度较低的区域产生，O_2 浓度越低，焦炭的质量分数越高，因此焦炭质量分数的升高对应 O_2 浓度的降低，即过量空气系数的降低. 为方便起见，本文在对结果进行讨论时采用焦炭质量分数的说法. 对于 3种煤样，当采用不同质量的焦炭与原煤在 1 173 K进行燃烧实验时，混合与分别燃烧 2种方法所得 NO的质量分别如图 2所示.

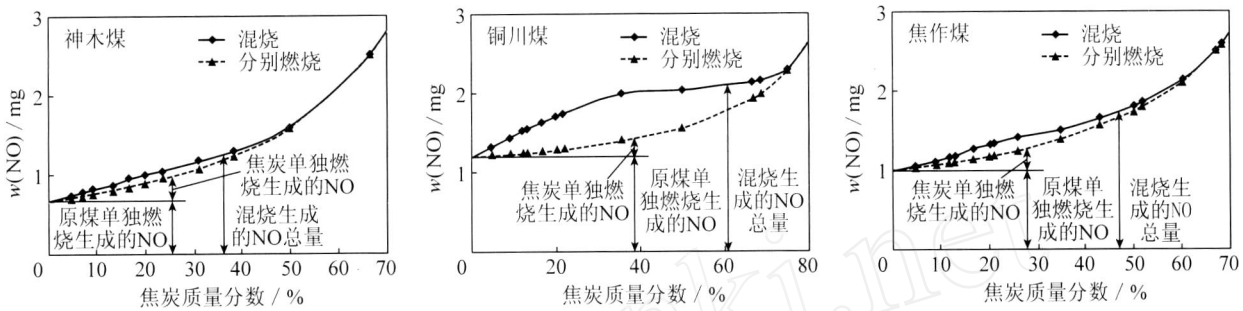

图 2　混烧与分别燃烧时 NO的生成　(1 173 K)

Fig. 2　NO emissions during blend and split combustion of char/coal at 1 173 K

从图 2可以看出，无论对于何种煤样，当焦炭质量分数较低时，混烧均比分别燃烧生成较多的 NO，而当焦炭的质量分数足够高时，2种燃烧情况下生成的 NO相同. 这说明当焦炭与原煤的混合比例适当时，能够促进 NO的生成.

各国学者对于焦炭燃烧生成 NO进行了大量的理论和实验研究[6,7]: 一方面，焦炭本身含有的氮会转化成 NO，或吸附 NO的前驱物 (HCN和 NH_3)，为其前驱物转化成 NO提供反应场所; 另一方面，焦炭又会通过直接与 NO反应或为 NO与 CO，NH基团等之间的还原反应提供场所破坏 NO. 前者会导致 NO排放量的增加，而后者却恰恰相反，NO的最终排放量则取决于这 2个过程相互竞争的结果. 由于焦炭和原煤本身的氮质量分数恒定且燃烧条件相同，因此，焦炭在和原煤混烧时，其主要作用表现为燃烧开始阶段对 NO前驱物的吸附，为更多的 HCN和 NH_3 转化成 NO提供了反应的场所，而对 NO的还原和破坏作用则居于次要的地位. Rodriguez等人[8]也认为，焦炭对 NO的还原反应只发生在温度较高 (>1 300 K) 的条件下.

与神木和焦作煤样相比，铜川煤在 2种燃烧情况下所得 NO的质量差异较大，这主要是由于铜川煤含有较多的灰分，在该温度下热解后所得焦炭中近 70 %的成分为灰分，因此在焦炭单独燃烧时，焦炭本身所能生成的 NO十分有限，使得在原煤和焦炭分别燃烧时，其所得 NO的质量随焦炭质量分数的增加速度较慢，而在混烧时，这些灰分却能够保证对 NO前驱物的吸附，从而生成较多的 NO.

2.3　燃烧温度的影响

对于 3种煤样，将 0.015 g的焦炭与 0.1 g的原煤在不同温度下通过混合与分别 2种方法燃烧，其结果如图 3所示，此时焦炭在混合物中的质量分数均为 13.04 %，原煤单独燃烧时所生成的 NO的质量绘于图中.

图 3表明，无论对于何种煤样，混烧所生成的 NO均大于分别燃烧生成的 NO总量，对于混烧、分别燃烧及原煤单独燃烧的情况，其生成的 NO均随燃烧温度的升高而增加，但增长速度不同，其顺序: 混烧 >原煤单独燃烧 >分别燃烧，从而导致燃烧温度越高，混烧与分别燃烧时所生成的 NO差异越大. 3条曲线随温度变化趋势的差异说明相同质量的焦炭在不同燃烧温度时对 NO的生成贡献有所不同. 在分别燃烧时，焦炭对 NO的贡献随温度的升高而降低，这主要是由于随着温度的升高，煤中较多的氮随挥发分析出，使得焦炭中氮质量分数下降，当其燃烧后所生成的 NO必然减少; 而在混烧的情况下，虽然焦炭中氮质量分数下降，但此时焦炭所起的主要作用是吸附 NO的前驱物，因此使得焦炭对 NO的贡献反而增加.

在煤的实际燃烧过程中，为了降低 NO的排放，应该尽量避免焦炭和原煤混烧这种情况的产生，使焦

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

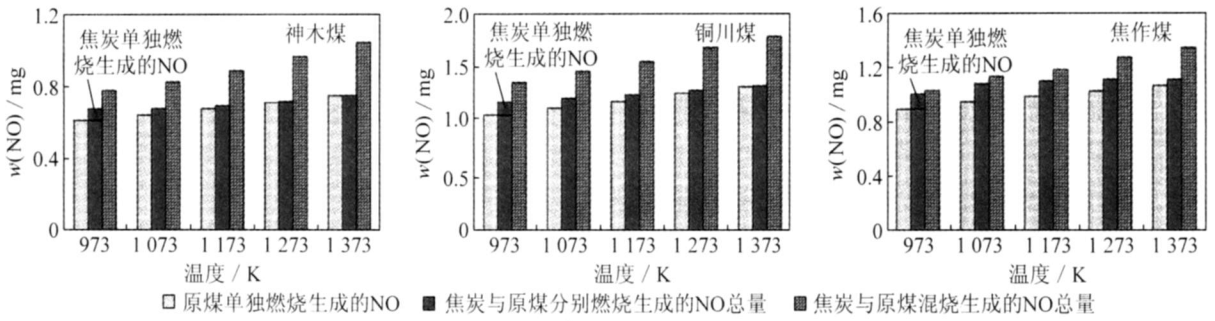

图 3 混烧与分别燃烧时 NO的生成 (焦炭质量分数 13.04 %)

Fig. 3 NO emissions versus temperatures during blend and split combustion of char/coal (The mass fraction of char is 13.04 %)

炭和原煤的燃烧分离. 例如, 对于流化床燃烧方式, 投入炉内的新燃料与床料相比, 其质量分数很小, 因此床料主要以脱除挥发分的焦炭和未燃烧的原煤为主, 其流态化程度越高, 床料 (即焦炭和原煤) 的混合程度越均匀, 采用空气或燃料分级燃烧的方法降低氮氧化物的排放效果就远远不如煤粉炉, 甚至还可能造成氮氧化物排放总量的增加.

3 结 论

(1) 在 973～1 373 K的温度范围内, 当与原煤混合后燃烧时, 焦炭的主要作用表现为对 NO前驱物的吸附, 从而使得混合物燃烧生成的 NO多于焦炭和原煤分别燃烧时生成 NO的总和.

(2) 当焦炭的质量分数不高时, 随着燃烧温度的升高, 焦炭与原煤在混烧与分别燃烧时所生成的 NO差异增大.

参考文献:

[1] 毛健雄, 毛健全, 赵树民. 煤的清洁燃烧 [M]. 北京: 科学出版社, 1998. 209～296.

[2] Yong Lu, Jahkola A, Hippinen I, et al. The emissions and control of NO_x and N_2O in pressurized fluidized bed combustion [J]. Fuel, 1992, 71 (6): 693～699.

[3] Wang X S, Gibbs B M, Rhodes M J. Impact of air staging on the fate of NO and N_2O in a circulating fluidized-bed combustor [J]. Combustion and Flame, 1994, 99 (3～4): 508～515.

[4] 李永华, 李松庚. 褐煤及其混煤燃烧 NO_x 生成的试验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2001, 21 (8): 34～36.

[5] Molina A, Eddings E G, Pershing D W, et al. Char nitrogen conversion: implications to emissions from coal-fired utility boilers [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2000, 26 (4 - 6): 507～531.

[6] Thomas K M. The release of nitrogen oxides during char combustion [J]. Fuel, 1997, 76 (6): 457～473.

[7] Aarna I, Suuberg E M. A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction [J]. Fuel, 1997, 76 (6): 475～491.

[8] Rodriguez-Mirasol J, Ooms A C, Pels J R, et al. NO and N_2O decomposition over coal char at fluidized-bed combustion conditions [J]. Combustion and Flame, 1994, 9 (3～4): 499～507.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net