

# 影响燃煤还原气体生成特性的因素

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, 710049, 西安)

**摘要:** 利用傅里叶红外气体分析设备, 在自制的固定床反应器上对能够显著影响再燃煤还原气体生成特性的因素进行了实验研究。结果表明, 神木煤在  $N_2$  和  $CO_2$  气氛下受热生成的还原气体主要有  $CO$ 、 $CH_4$  和  $HCN$ 。 $CO_2$  气氛有利于原料煤中的 C 更多地转化为  $CO$ ,  $CH_4$  在  $N_2$  和  $CO_2$  气氛下的生成特性及产率相近。 $O_2$  对神木煤的  $CO$ 、 $CH_4$  及  $HCN$  的生成特性影响很大, 氧的存在降低了  $CO$  开始形成的温度及产率, 也降低了  $CH_4$  的生成温度和产率。 $O_2$  使得  $HCN$  开始生成的温度大幅度降低, 当  $w(O_2)$  为 6% 时  $HCN$  的产率明显增加, 同时  $O_2$  的存在还增加了  $NO$  的产率。无论是在  $N_2$  气氛还是在  $CO_2$  气氛下, 快速升温时  $CH_4$  的产率均高于程序升温时的值, 但  $CO$  的产率均小于程序升温时的值。升温速率对  $HCN$  的影响与煤种有关, 除 TC 煤外, 快速升温时  $HCN$  的产率均比程序升温时低。

**关键词:** 再燃煤; 还原气体; 固定床反应器

中图分类号: TK224 文献标志码: A 文章编号: 0253-987X(2008)09-1061-04

## Factors on Generation of Reducing Volatiles from Coal

LIU Yanhua, ZHANG Xiaoyan, LIU Yinhe, CHE Defu

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

**Abstract:** On a self-designed fixed bed reactor the factors influencing the formation of reducing volatiles from the coals for reburning are investigated with a Gasmet fourier transform infrared spectroscopy analyzer. The experimental results show that reducing volatiles, such as  $CO$ ,  $CH_4$  and  $HCN$ , can be found during the heating process of Shenmu coal in  $N_2$  and  $CO_2$  atmosphere,  $CO_2$  atmosphere gets better for the generation of  $CO$ . The generation of  $CH_4$  in  $N_2$  is similar to that in  $CO_2$ . The presence of  $O_2$  in the atmosphere exerts on obvious influence on the formation of  $CO$ ,  $CH_4$  and  $HCN$ , as well as the emission of  $NO$ .  $O_2$  decreases the initial formation temperature of  $CO$  and  $CH_4$  and their productive rates, while it increases the productive rate of  $NO$ . The initial formation temperature of  $HCN$  is greatly decreased in the presence of  $O_2$  while the productive rate of  $HCN$  is increased remarkably in  $O_2$  of 6%. The heating rate affects the formation of reducing volatiles. No matter in  $N_2$  or in  $CO_2$ , the yield of  $CH_4$  during rapid heating process is greater than that during temperature programmed heating process, while the yield of  $CO$  is reversed. The effect of heating rate on  $HCN$  generation depends on coal types. Except TC coal, the yield of  $HCN$  during rapid heating process in  $N_2$  or in  $CO_2$  is lower than that during temperature programmed heating process.

**Keywords:** coal for reburning; reducing volatiles; fixed bed reactor

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<sup>[1,2]</sup>, 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<sup>[3-4]</sup>,其好处是成本低,原料来源方便,但要保证再燃效果需要充分了解良好再燃气体形成的条件,而合理、有效地制造出优质的还原气体是保证锅炉再燃脱硝效果的关键。本文通过燃煤还原气体生成的实验,研究了气氛、氧含量以及升温速率等因素对再燃煤还原气体生成的影响。

## 1 实验装置与设备

### 1.1 实验系统及方法

煤的程序升温及快速升温还原气体释放的实验系统如图1所示。微量给粉装置通过硅胶管与石英

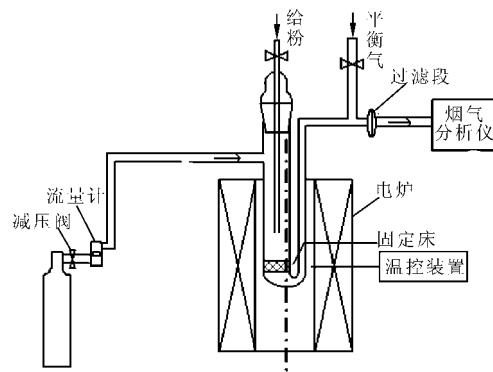


图1 实验系统示意图

管反应器连接,实验开始时,先吹扫给粉装置5 min,再将称好的0.15 g煤粉(精确到0.0001 g)吹入反应管底部的耐火棉上,调节流量计,控制气体流量为350 mL/min,对石英反应管吹扫10 min,以排除反应系统内的空气。设定电炉升温速率为25 °C/min,终温为1000 °C,达到终温后保持温度不变。采用傅里叶红外气体分析仪在线采集数据,分析尾部气体的成分和体积分数。在快速升温实验中,通过温控仪设定电炉温度为所需温度,按程序升温中的步骤将煤样送入给粉装置中并吹扫,然后控制进入系统的气体流量为350 mL/min,对石英反应器进行

吹扫。炉温设定700 °C为恒温,炉温和气体流量达到稳定状态后将煤粉吹入石英反应管。在通入煤粉之前开启数据采集系统,为防止漏入空气,反应器中保持微正压。为减少由氧流量过小带来的时间迟滞和测量误差,在过滤前通入高纯N<sub>2</sub>(纯度大于99.999%)作为平衡气,其流量为1.33 L/min。

### 1.2 数据处理

在100~1000 °C区间内对各产物的体积分数随时间的变化曲线(见图2)进行积分,并计算各产物的产率

$$y = \frac{M/22 \cdot 4 \sum_{\theta=100}^{1000} 10^{-6} \varphi(CO_2, CH_4, HCN, NO) Q \Delta t}{m(w(C, N)/100)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\theta$ 为温度; $M$ 为所测气体成分的相对分子量; $\Delta t$ 为连续测量时两数据点之间的时间差,实验中为0.1 min; $Q$ 为进入烟气分析仪样气室气体的体积流量; $m$ 为煤样质量。

### 1.3 燃料特性

如表1所示,为了比较煤种的影响,实验选用了4种煤,分别为焦作无烟煤、神木烟煤、三斜褐煤和铜川贫煤。将原煤经球磨机中研磨后进行筛分,并取粒径小于180 μm的煤样作为本文的研究对象。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 气氛的影响

实验结果显示,神木煤在N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>气氛下受热生成的还原气体主要有CO、CH<sub>4</sub>和HCN,此外还有少量的NO。图2所示的是在程序升温条件下,神木煤在N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>气氛下CO和CH<sub>4</sub>的体积分数随温度(时间)的变化曲线。由图2a给出的CO生成特性曲线可以看出,在N<sub>2</sub>气氛下CO的生成量比CO<sub>2</sub>气氛下的生成量要少,在N<sub>2</sub>气氛下峰值 $\varphi(CO)$ 约为 $0.3 \times 10^{-3}$ ,而在CO<sub>2</sub>气氛下 $\varphi(CO)$ 高达 $11 \times 10^{-3}$ 以上,说明如果要以CO作为主要再燃

表1 煤的工业分析及元素分析结果

煤种	代号	空气干燥基				干燥基				
		水分	灰分	挥发分	固定碳	C	H	N	S	O
三斜	SX	10.96	9.14	33.69	46.22	67.28	4.24	0.81	0.23	17.18
神木	SM	2.60	6.56	32.76	58.08	73.63	4.54	0.95	0.34	11.38
铜川	TC	0.80	38.10	14.62	46.48	45.23	2.52	0.8	3.61	9.43
焦作	JZ	0.76	18.90	5.10	75.24	75.61	2.25	0.73	0.73	1.64

成分,  $\text{CO}_2$  有利于将原料煤中的 C 更多地转化为 CO.

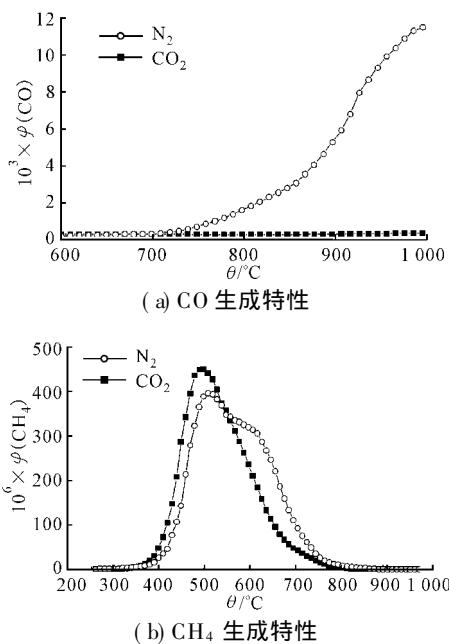


图 2 神木煤还原气体生成特性

在 CO 还原 NO 的研究方面, Aarna 和 Suurb erg<sup>[5]</sup> 曾研究了 CO 在煤焦再燃过程中的作用, 发现 CO 的存在使 NO 的还原率升高了一个数量级, 因此一些研究者认为煤焦在该反应过程中起到了催化作用<sup>[5,6]</sup>.

$\text{CH}_4$  及其他碳氢化合物是很好的再燃燃料. 由图 2b 可以看出, 虽然在  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  气氛下,  $\text{CH}_4$  的浓度随时间的变化有差异, 但  $\text{CH}_4$  开始生成的温度、峰值出现时的温度以及生成的总量(曲线下的面积)非常接近. 这说明 2 种气氛对神木煤  $\text{CH}_4$  生成特性的影响相近. 可见, 虽然  $\text{CO}_2$  能够参与 CO 的形成, 但对燃煤  $\text{CH}_4$  的生成特性影响不大(见表 2).

表 2 还原气体及 NO 的产率

	y / %			
	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$	$(\text{O}_2 + \text{CO}_2)^{(1)}$	$(\text{O}_2 + \text{CO}_2)^{(2)}$
CH <sub>4</sub>	2.25	2.12	1.00	1.10
CO	5.85	83.05	18.87	26.88
H <sub>2</sub> CN	2.24	5.10	4.80	8.90
NO	0.76	3.34	20.31	25.13

①:  $\text{CO}_2$  气氛中  $w(\text{O}_2) = 3\%$ ; ②:  $\text{CO}_2$  气氛中  $w(\text{O}_2) = 6\%$ .

实验过程中生成的第 3 种还原气体是 HCN, 但其生成量很少, 见表 2, 其峰值  $\varphi(\text{HCN})$  小于  $6 \times$

$10^{-6}$ , 而在温度较高时会出现极少量的 NH<sub>3</sub>, 且  $\varphi(\text{NH}_3)$  在  $0 \sim 2 \times 10^{-3}$  之间. 无论是在  $\text{N}_2$  还是在  $\text{CO}_2$  气氛下, 神木煤受热后总有一定量的 NO 生成(见表 2), 峰值  $\varphi(\text{NO})$  约为  $8 \times 10^{-3}$ .

## 2.2 氧的影响

图 3 给出了在  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$  的混合气氛中,

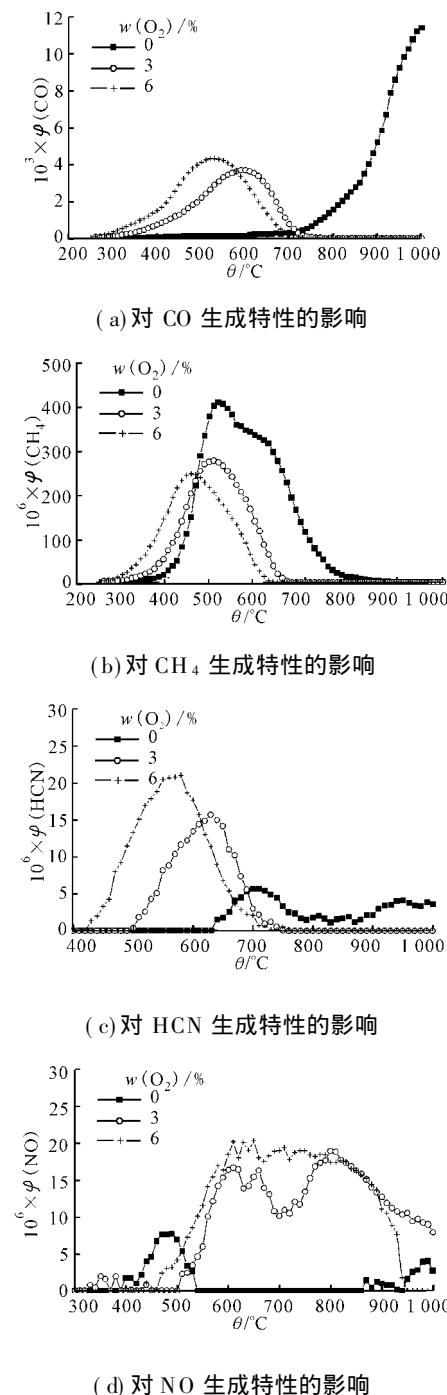


图 3  $\text{CO}_2$  气氛中  $\text{O}_2$  对再燃煤还原气体及 NO 生成特性的影响

神木煤在程序升温受热时 CO、 $\text{CH}_4$ 、HCN 和 NO 随

温度的变化曲线。由图 3a 可见,  $O_2$  的存在使 CO 开始生成的温度由原来的 700 ℃降低到 300 ℃左右, CO 的产率也大大降低(见表 2)。实验中在  $w(O_2)$  为 3% 和 6% 时, CO 的生成特性差别不大。由图 3b 可以看出,  $O_2$  的存在使  $CH_4$  的生成温度降低, 产率也明显降低。这是因为  $O_2$  的存在可以使煤中更多的含 C 组分参加氧化反应, 使得残留在挥发气体中的  $CH_4$  降低。这说明, 如果要利用煤制造以  $CH_4$  为还原主体的再燃成分, 制气过程中就要控制氧的含量, 因为过高的氧含量将大大降低  $CH_4$  的产率, 从而降低再燃区域还原脱硝的效果。由图 3c 可以看出, 在  $CO_2$  气氛下, HCN 的生成浓度较低, 开始生成的温度较高(约在 630 ℃左右),  $O_2$  的存在使 HCN 开始生成的温度大幅度降低, 当  $w(O_2)$  为 3% 时, HCN 开始生成的温度降低到 500 ℃, 当  $w(O_2)$  为 6% 时, HCN 开始生成的温度则降到 430 ℃左右, 即随着环境中氧浓度的提高 HCN 开始生成的温度呈降低趋势。但是,  $O_2$  的存在使系统中 NO 的增加也非常明显(见图 3d), 因此要取得良好的 NO 还原效果, 必须综合两方面的影响, 才能实现最优化的总体还原效果。

### 2.3 升温速率对再燃气体形成特性的影响

图 4 给出的是在  $N_2$  气氛下, 所研究的煤种在不同升温方式(速率)下  $CH_4$  的产率情况。可以看出, 在  $N_2$  气氛下, 快速升温时  $CH_4$  的产率均高于程序升温时的情况, 但煤种不同  $CH_4$  的产率增幅也不同。在  $CO_2$  气氛下, 升温速率对  $CH_4$  产率的影响与  $N_2$  气氛下的规律相近, 即在快速升温条件下, 神木煤无论是在  $N_2$  还是在  $CO_2$  气氛中对  $CH_4$  产率的增幅均远大于其他煤种, 其原因还有待进一步研究, 初步认为是由煤中矿物质的催化作用引起的。

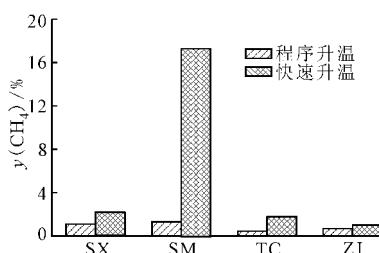


图 4 加热速率对  $CH_4$  产率的影响

从图 5 中可以看出, 在  $N_2$  气氛下无论煤种如何, 程序升温条件下 CO 的产率均大于快速升温的情况。在  $CO_2$  气氛下升温速率对 CO 产率的影响与  $N_2$  气氛下的结果相同, 说明程序升温有助于 CO 的

产生。

从图 6 中可以看出, 除了铜川煤外, 程序升温下 HCN 的产率均高于快速升温的情况(与  $CO_2$  气氛下的实验结果相近)。从图 7 中可以看到, 在  $N_2$  气氛下, 快速升温时的 NO 产率比程序升温时高。在  $CO_2$  气氛下, 除神木煤外, 快速升温时 NO 的产率比程序升温时的值低, 说明气氛对 NO 产率的影响比升温速率的影响大。由图 7 还可以看出, 煤种对 NO 的生成也有重要的影响。

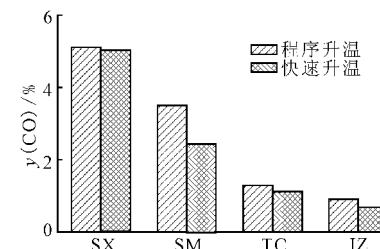


图 5  $N_2$  气氛下加热速率对 CO 产率的影响

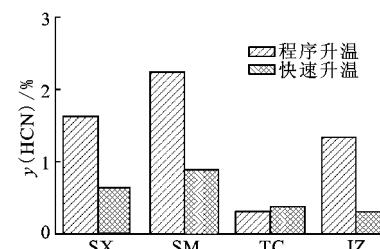
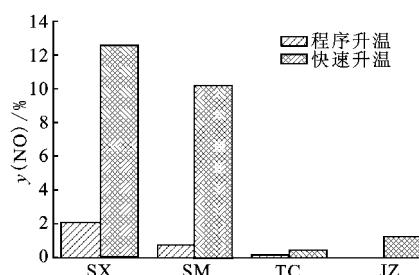


图 6  $N_2$  气氛下加热速率对 HCN 产率的影响



(a)  $N_2$  气氛

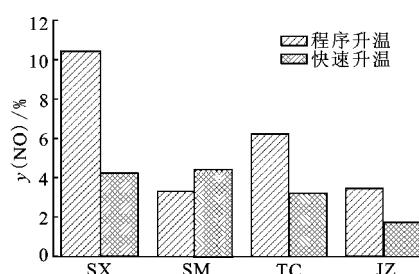


图 7 加热速率对 NO 产率的影响

(下转第 1126 页)

- Granularity transformations based on a new CDFG format for granularity selection in hardware software partitioning [J]. Journal of Computer Aided & Computer Graphics, 2005, 17(3): 337-393.
- [5] 王英林, 杨东, 张申生, 等. 基于粒度分层的布局设计模型 [J]. 上海交通大学学报, 2000, 34(7): 873-876.  
WANG Yinglin, YANG Dong, ZHANG Shensheng, et al. Layout design model based on granularity theory [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2000, 34(7): 873-876.
- [6] 李必信, 王云峰, 张勇翔, 等. 基于简化系统依赖图的静态粗粒度切片方法 [J]. 软件学报, 2001, 12(2): 204-211.  
LI Bixin, WANG Yunfeng, ZHANG Yongxiang, et al. An approach of static coarse grained slice based on simplified system dependence graph [J]. Journal of Software, 2001, 12(2): 204-211.
- Softw are, 2001, 12(2): 204-211.
- [7] ANTONIO L, STEFANO C, ALESSANDRO B, et al. Computational granularity and parallel models to scale up reactive scattering calculations [J]. Computer Physics Communications, 2000, 128: 295-314.
- [8] JORG H, ROLF E. An approach to automated hardware/software partitioning using a flexible granularity that is driven by high level estimation techniques [J]. IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems, 2001, 9(2): 273-289.
- [9] GAO Qiong, LI Ming, PAUL V. Applying MDL to learn best model granularity [J]. Artificial Intelligence, 2000, 121: 1-29.

(编辑 管咏梅)

(上接第 1064)

### 3 结 论

利用傅里叶红外气体分析设备, 在自制的固定床反应器上实验研究了制气气氛、氧含量以及升温速率等因素对再燃用煤还原气体生成特性的影响, 得到的主要结论如下.

(1) 神木煤在 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气氛下受热生成的还原气体主要有 CO、CH<sub>4</sub> 和 HCN, 而 CO<sub>2</sub> 气氛则有利于原料煤中的 C 更多地转化 CO. N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气氛下 CH<sub>4</sub> 的生成特性相近且生成量也相近, O<sub>2</sub> 的存在使 CO 开始形成的温度和产率大幅降低, 同时也降低了 CH<sub>4</sub> 开始生成的温度和产率. O<sub>2</sub> 使得 HCN 开始生成的温度大幅度降低, 当 w(O<sub>2</sub>) 在 6% 时, HCN 的产率增加明显.

(2) 升温速率对再燃用煤还原气体的生成有着重要的影响. 实验过程中, 无论是在 N<sub>2</sub> 还是在 CO<sub>2</sub> 气氛下, 快速升温时 CH<sub>4</sub> 的产率均高于程序升温时的值, 而 CO 的产率均小于程序升温时的值. 升温速率对 HCN 的影响与煤种有关, 除铜川煤外, 快速升温时 HCN 的产率均比程序升温时低.

### 参考文献:

- [1] SHEN Boxing, YAO Qiang, XU Xuchang. Kinetic model for natural gas reburning [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85 (11): 130-1315.
- [2] XU H, SMOOTH L D, HILL S C. Computational model for NO<sub>x</sub> reduction by advanced reburning [J]. Energy and Fuels, 1999, 13(2): 411-420.
- [3] MCCAHEY S, McMULLAN J T, WILLIAMS B C. Techno-economic analysis of NO<sub>x</sub> reduction technologies in p. f. boilers [J]. Fuel, 1999, 78 (14): 1771-1778.
- [4] BURCH T E, TILLMAN F R, CHEN Weiyin, et al. Partitioning of nitrogenous species in the fuel rich stage of reburning [J]. Energy and Fuels, 1999, 5(2): 231-237.
- [5] AARNA I, SUUBERG E M. The role of carbon monoxide in the NO-carbon reaction [J]. Energy and Fuels, 1999, 13(6): 1145-1153.
- [6] CHAN L K, SAROFIM A F, BEER J M. Kinetics of the NO-carbon reaction at fluidized bed combustor conditions [J]. Combustion and Flame, 1983, 52 (1): 37-45.

(编辑 管咏梅 荆树蓉)