

天津翔悦

天津翔悦密封材料有限公司



弗莱希波·泰格
金属波纹管有限公司



温州环球阀门制造有限公司



北新集团建材股份有限公司

混煤燃烧过程中NO_x生成的实验研究

Experiments of Fuel-NO_x Release during Coal Blends Combustion

武汉大学 (430072) 杨 阳 朱全利 杨德刚 程浩然

【摘 要】 在卧式炉和滴管炉研究了混煤燃烧过程中氮的释放和NO_x的生成的过程, 测量了氮的中间产物的形成和转化, 分析了煤的特性对NO_x生成的影响。研究表明, 混煤燃烧过程中氮的释放与混煤比没有明显的线性关系, 混煤中N的释放时间比单一煤长; 对于混煤Char-N生成NO_x的过程, 在高温下主要受扩散反应控制, 在低温下受化学反应控制。

【关键词】 混煤, NO_x, 燃烧, Char-NO_x

【Abstract】 In this paper, the emissions of nitrogen and NO_x release during blended pulverized coal combustion have been investigated in a horizontal electric heating reactor and a drop-tube furnace. Formation and conversion of the intermediate N-containing species as HCN and NH_i were also measured. The influence of components coal properties on NO and char-NO_x has been analyzed. The nitrogen evolution of blended coals has not obvious linear relation with blended ratios. Fuel-NO_x emissions from blended coal combustion need take a longer time than that from singer coal. At high temperature, the reaction of the conversion from Char-N to NO_x is diffusion control reaction. At low temperature, the reaction is under chemical control reaction, which is similar with the conversion of volatile-N to NO_x.

【Keywords】 Blended coal; NO_x; combustion; char-NO_x

1 前 言

燃煤发电中污染物NO_x的排放一直是燃烧学界研究的重点问题之一。尽管人们在该领域已经进行了大量的研究工作, 但燃煤过程中NO_x的形成及控制机理仍未完全了解清楚。近年来, 许多电厂燃用混煤。运行表明, 燃用两种或两种以上不同性质煤的混煤, 可能会带来锅炉燃烧困难和污染物的排放增高等问题。

近年来, 一些学者对混煤燃烧中NO_x的排放进行了研究。Maier等人发现, 混煤NO_x的形成取决于煤的性质, 如: 挥发分、含氮量、氮释放和燃烧参数; 当混煤中低挥发分煤的比例由30%增加到100%时, 采用空气分级降低NO_x的效果将减少约10%。Nakamura等人发现, 低挥发分的混合物在浓淡燃烧中由于产生更多Char-N, 因而释放的NO_x总量更高; 随着高挥发份煤比例的增大, NO_x的排放将达到一个最低值。一些研究表明, 混煤的燃烧特性和NO_x释放不是几种煤简单的数学平均性。因此, 尽管传统的低NO_x技术对

控制混煤燃烧中NO_x的排放有一定的作用，但是没有考虑混煤的性质对NO_x生成的影响，所以，这一方面还需做更多的工作以发现更有效的NO_x控制技术。

本文对混煤燃烧中氮的释放、NO_x生成和主要中间产物的形成、挥发份氮和Char-N向NO_x的转变及不同因素对NO_x生成的影响进行了实验研究。

2 实验装置和方法

实验中选用了四种煤：JC、DC、HL和SM（见表1），由无烟煤到烟煤。为了减少煤粉细度对燃烧的影响，实验用煤的粒径范围为150–250μm。

表1 实验用煤的成分

煤种	Car, %	Har, %	Nar, %	Sar, %	Wad, %	Vad, %	Aad, %
JC	65.73	1.39	0.93	0.36	5.21	9.78	20.61
DS	74.47	3.89	1.63	2.34	3.36	15.54	25.61
HL	63.83	3.72	1.44	0.61	4.42	25.70	19.43
SM	73.71	3.31	1.04	1.56	7.74	33.69	4.35

混煤由两种不同煤种配置而成。每种混煤中一种成分的总量由20%到50%和75%变动。碳、氢和氮由LCEO CHN60分析仪测量，硫由ICO SC-132的硫分析仪测量。

实验用焦炭由MAC-500分析仪制成（实验条件是50℃/min的加热率，充N₂，在900℃的最终温度下保持十分钟）。采用CHN分析仪分析焦炭中含氮量。为了分析不同煤种及不同含氮量的煤及其混煤燃烧中NO_x的释放量，本次实验分别在两种实验装置中进行。

在卧式炉^[1]中研究不同煤中氮化合物和NO_x的形成，测量了中间产物HCN和NH₃的形成和转变过程，同时还测量了煤的成分对NO_x和Char-N的影响。样品放置在加热管中间，炉膛两端都被密封。Ar+O₂气体缓慢通入炉膛，可控硅调节加热温度和速度，实验条件是：50℃/min的加热率；Ar或Ar+O₂或O₂流动气体；所用煤样重量为1克；加热温度由400℃升到1300℃。NO_x分析仪和离子数字分析仪分别测量NO_x和HCN、NH₃的浓度。

在滴管炉^[2]中研究燃烧条件对混煤中NO_x释放的影响。分别对原煤和焦炭进行了燃烧实验，炉温由工控机控制。在下降管入口装有微量给料机，气体环境分别是Ar（热解实验）和Ar+O₂（燃烧实验）。灰样由工业分析仪和CHN分析仪分析，用烟气分析仪和离子数字分析仪来测量烟气中CO、CO₂、N₂、O₂、NO_x、NH₃和HCN的浓度。

3 实验结果及分析

3.1 氮化合物的释放

煤中的氮分别存在于挥发分和焦炭中，煤中挥发分氮和Char-N的多少对煤燃烧中NO_x的生成有很大的影响。

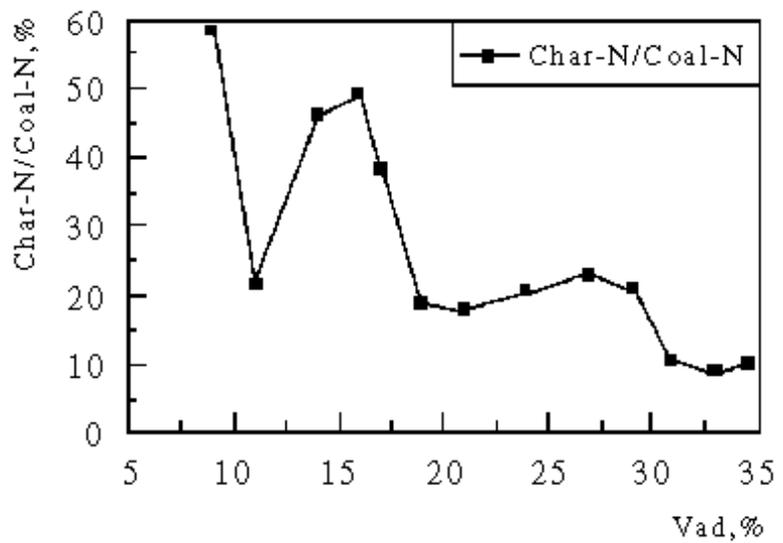


图1 不同煤种焦碳N的含量

图1表示煤在高温热解时不同煤种焦碳N的含量（实验在MAC-500分析仪中进行，温度1223K，热解时间10分钟）。由图可知，不同的煤种焦碳氮的含量有很大的差别，但与煤种没有明显的线性关系。一般地，挥发分越多的煤，Char-N也越低，并且，焦碳N和挥发分氮的比值还取决于热解温度、加热速度和煤种等因素。

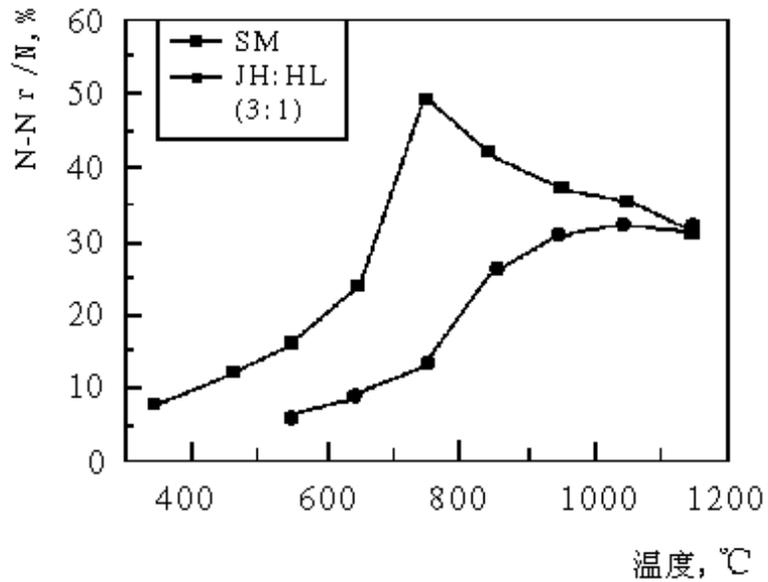


图2 相同含氮量的单种煤和混煤在热解过程中氮的析出量随温度的变化

图2表示含氮量相同的煤和混煤在高温热解时氮的析出量随温度的变化（实验在卧式炉中进行）。由图可知，氮的析出量随温度升高而增大，达到最大后逐渐减少（这是由于煤中含氮量不断减少的缘故）。并且，混煤在高温分解开始阶段，氮的释放量比具有相同挥发分和氮的单一煤低。这表明高温分解时混煤中反应性较低的煤中氮的析出受到高反应性煤的抑制，当热解终温升高时，混煤和单一煤的氮释放量的差别减少。对于单一煤和混煤，氮的析出量随温度的升高而增高，但氮析出的初始温度是不同的。

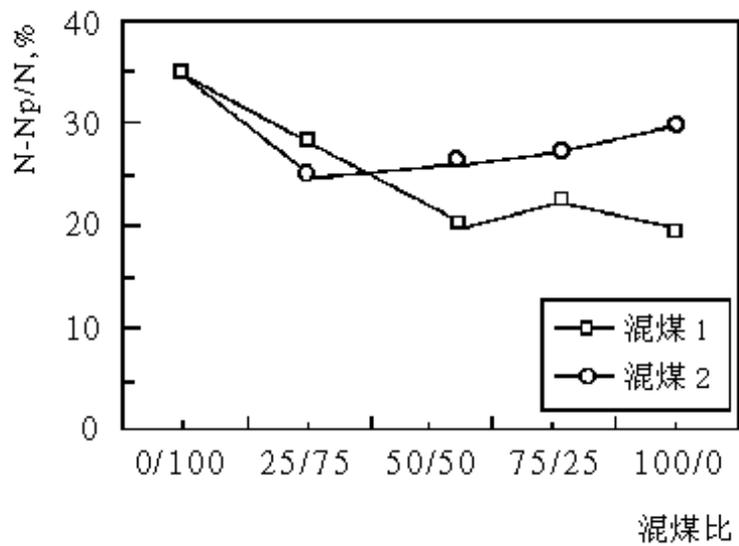


图3 混煤比对混煤热解中N的析出的影响

图3实验结果表明了混煤中氮的析出与混和比没有明显的线性关系，当混煤成分差异增大时，这种变化将更加复杂。

3.2 煤中N和焦碳N向NO_x的转变

实验中，单一煤和混煤中氮向NO_x的转化率由卧式炉和滴管炉进行实验测量的。实验用焦碳由两种途径制成：第一种由MAC-500 分析仪制成的焦碳；第二种是在N₂的环境下，将煤加热到900℃，当煤的重量不再减少后，然后逐渐冷却而制成。

图4、图5分别反映了卧式炉和滴管炉中煤和混煤NO_x的生成过程。

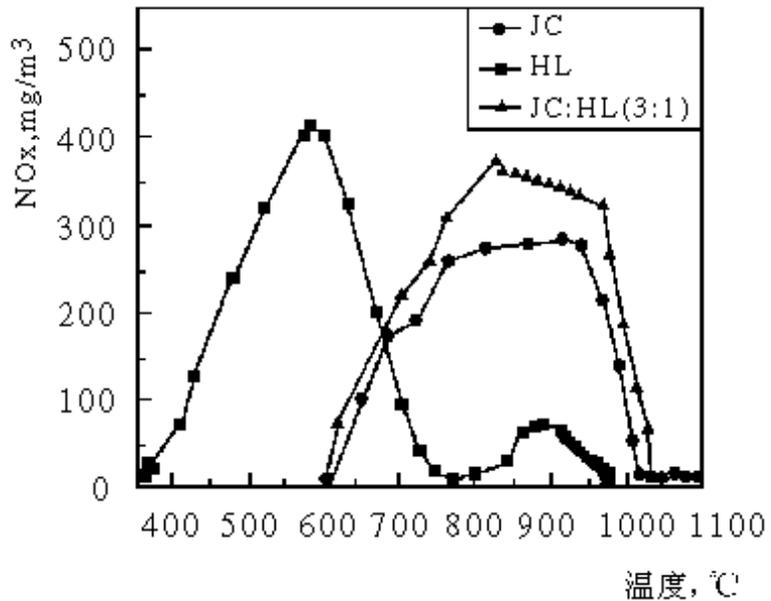


图4 卧式炉中煤和混煤NO_x的生成过程

从图4可以看出，对于不同的煤NO_x的形成过程是不同的，而且达到NO_x最大值的温度也是不同的。混煤NO_x的最大值波动范围比单一煤大。这表明混煤中的不同成分在不同阶段燃烧，NO_x生成的时间较长。图5表明滴管炉中NO_x的生成量随炉膛的距离而增加，直至达到一个稳定水平。混煤燃烧中Char-N向NO_x的转换率比单一煤高。因此，混煤的平均NO_x浓度比单一煤高。

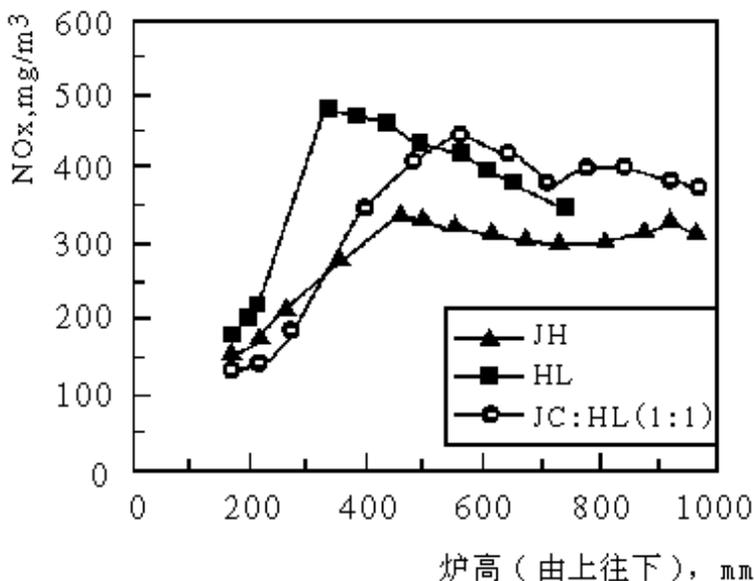


图5 滴管炉中煤和混煤NO_x的生成过程

HCN和NH₃ 是主要的中间产物。燃料中转化为HCN和NH₃的氮比例取决于煤的等级、氮含量和N的官能团、加热率、温度水平和燃烧条件。一般地， HCN在不到300℃时就可以开始形成，而形成NH₃需要更高温度。HCN/NH₃的比值如图6所示。对于无烟煤IC，在加热开始阶段HCN总量比NH₃高，而在后阶段HCN含量比 NH₃低。对于HL烟煤和研究的混煤，HCN/NH₃的比值在整个燃烧过程中都大于1，但是HCN+NH₃的平均浓度随温度降低而减小，这意味着温度越高，越多的HCN和NH₃转变为NO_x。

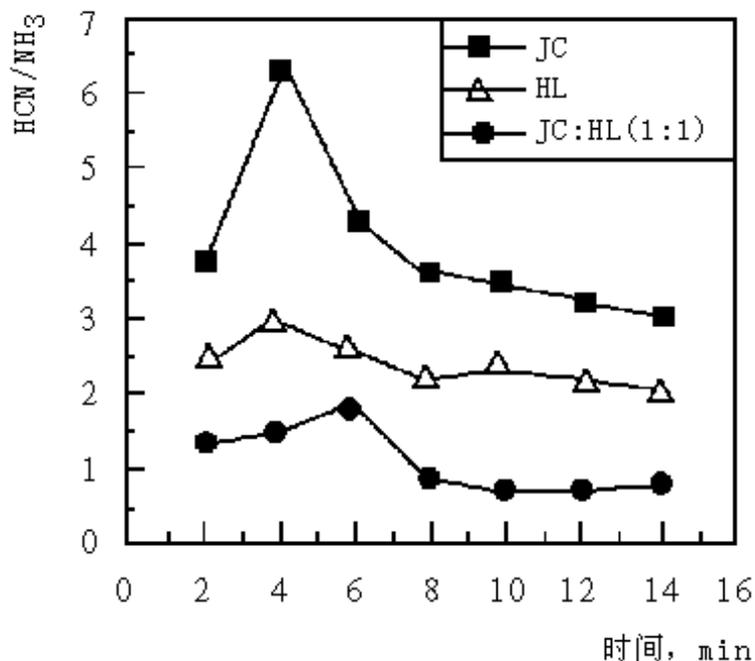


图6 卧式炉煤和混煤N中间产物的生成

图7表示运用第二种方法研究Char-N到NO_x的转变时NO_x的释放。图8表示第一种方法所得结果。从图7中可以看出，在高温下，JC焦炭Char-N向NO_x的转变率比HL焦炭的高，但是在JC:HL为3:1的焦炭中Char-N的转换率比在JC:HL为1:1时的高。这表明在高温下，高反应性煤其焦炭表面更容易进行NO_x的还原反应。图8表明在低温下Char-N向NO_x的转变程度是很低的，这表明与挥发分氮向NO_x的转化反应相类似，Char-N向NO_x的转化是受化学反应控制。

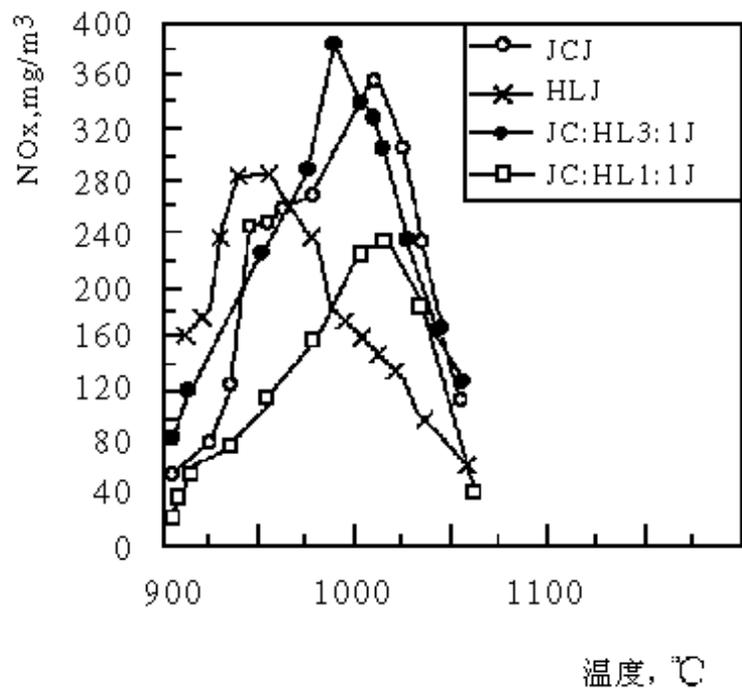


图7 高温下焦碳NO_x的生成过程

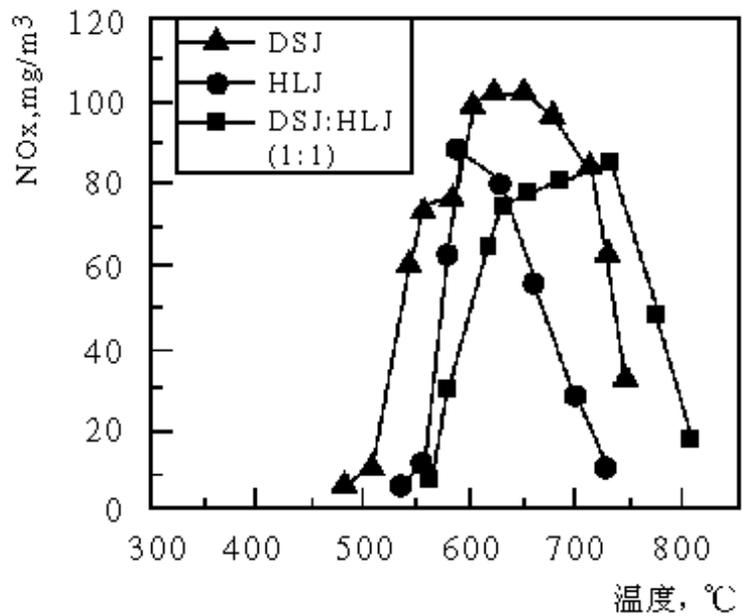
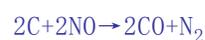


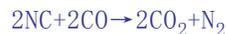
图8 低温下焦碳NO_x的生成过程

3.3 混煤燃烧中NO_x释放的近似分析

由上述实验结果可知，混煤及其母煤中的氮的转化开始时间是不同的。在燃烧早期，高反应性煤中的氮将首先释放，然后低反应性煤中的氮才开始释放。混煤燃烧中NO_x的生成取决于挥发分、母煤的含氮量和燃烧条件（如含氮量和温度）。

在低温下，挥发分氮和Char-N的释放受化学反应控制，煤和碳的反应性是影响NO_x生成的主要因素。高温下Char-N向NO_x的转化是受扩散速度控制，碳的表面积是主要因素。Char-N向NO_x的转化和NO_x的还原机理可简化为以下反应：





因为低反应性无烟煤的比表面积比高反应性煤的小，所以，低反应性煤 NO_x 的还原程度比高反应性煤要低。在高温下，JC焦碳的Char-N到 NO_x 的转变率比HL焦碳的高。在低温下，Char-N到 NO_x 的转化与挥发分N向 NO_x 的转化相类似，高反应性煤的转化率比低反应性煤的高。

4 结 论

混煤中Char-N/Coal-N的比值比具有相同含氮量和挥发分含量的单一煤要高。在热解的初期，混煤释放的氮的总量比具有相同氮含量和挥发分含量的单一煤要低。当热解温度升高时，这种差别减少。

混煤氮的析出与混煤比没有明显的线性关系，混煤 NO_x 生成的峰值范围比单一煤较宽。混煤 NO_x 生成时间较单一煤种的长。HCN+ NH_3 的平均浓度随温度的增加而减少。

高温时，Char-N生成 NO_x 的速度受扩散反应控制，低温时，Char-N向 NO_x 的转变率很低，这与挥发氮向 NO_x 的转变类似，受化学反应速度控制。

5 参考文献

- [1] 邱建荣，混煤燃烧的综合研究，华中科技大学博士论文，1993.
- [2] 朱全利，曾汉才，聂明局等，滴管炉中煤粉燃烧 NO_x 生成量的实验研究，华中科技大学学报，1999（10）.

文章作者： 杨 阳

发表时间： 2005-02-21 00:00:00

[\[关闭窗口\]](#) [\[打印文章\]](#) [\[回到顶端\]](#)