循环流化床燃煤过程 NO_x和 N₂O 产生--控制研究进展

张磊^{1,2},杨学民¹,谢建军^{1,2},丁同利^{1,2},姚建中¹,宋文立¹,林伟刚¹

(1. 中国科学院过程工程研究所,北京 100080; 2. 中国科学院研究生院,北京 100049)

摘 要:循环流化床(CFB)燃烧技术因其燃料适应范围广、污染物排放低等优点,近几十年得到广泛应用.随着当前环保要求的日益提高,CFB 燃煤过程 N₂O 排放浓度较高成为其应用的瓶颈问题.因此系统总结 CFB 燃煤过程中 NO_x和 N₂O 排放的研究现状对开发新型 CFB 燃煤技术具有重要意义.本工作首先讨论了 CFB 燃煤过程中 NO_x和 N₂O 的 均相和异相反应机理,然后应用这些机理分析了床温、过剩空气系数、分级燃烧,以及煤种对 CFB 燃煤过程 NO_x和 N₂O 排放的影响.在此基础上,对常见的抑制 NO_x和 N₂O 排放的工艺从机理角度进行了归纳总结.最后,对 2 种本工 作认为有应用前景的 CFB 燃煤减排 NO_x和 N₂O 新技术—反向分级燃烧技术及 CFB 解耦燃烧技术进行了简要论述. 关键词:循环流化床;煤炭燃烧;NO_x; N₂O

中图分类号: TQ531 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2006)06-1004-07

1 前 言

循环流化床(CFB)燃烧技术因其燃料适应能力强、 $NO_x 和 SO_2$ 排放低等优点,在以煤炭为主的固体燃料燃烧领域得以广泛应用^[1-3].然而,CFB 燃煤的一个突出问题是 N_2O 排放浓度较高,一般为(20~300)×10⁻⁶(φ),有时甚至达到 400×10⁻⁶(φ)^[4],远高于传统煤粉炉 N_2O 排放小于 10×10⁻⁶(φ)的水平^[5,6].

随着各国排放标准的日益严格,除 SO₂外,燃煤过 程中气体污染物 NO_x和 N₂O 的排放也逐渐引起人们关 注.研究^[3,7,8]表明, NO_x主要存在于对流层中,可导致 对流层大气中 O₃增加,诱发酸雨,甚至造成光化学烟 雾污染; N₂O则可穿过对流层到达平流层,诱发平流层 O₃空洞;同时 N₂O 吸收红外线的能力是 CO₂的几百倍, 具有很强的温室效应.

前人对 CFB 燃煤过程中 NO_x和 N₂O 的排放已获得 一些共识^[2,3,5,9],如 CFB 燃煤过程排放的 NO_x和 N₂O 主 要受控于操作参数和煤种,但迄今尚未对 CFB 燃煤过 程中 N 的转化机理完全达成共识.为了进一步发挥 CFB 在燃煤领域高效低污染物排放的特点,总结前人的研究 成果是十分必要的.本工作首先介绍了在 CFB 燃煤过 程中 NO_x和 N₂O 的产生机理,分析了 CFB 常见操作参 数对其排放的影响;在此基础上,归纳了降低 NO_x和 N₂O 排放的常见技术,进而展望了反向分级燃烧技术以 及 CFB 解耦燃烧技术这两种有前途的燃煤新工艺.

2 CFB 燃煤过程中 NO_x和 N₂0 产生机理

2.1 NO_x的生成机理

燃煤过程中产生的 NO_x 可分为热力型 NO_x^[3]、快速 型 NO_x^[9]和燃料型 NO_x. 热力型 NO_x (Thermal-NO_x)由空 气中的 N₂ 在高温下氧化生成,当体系温度高于 1300 ℃ 时,热力型 NO_x 的生成变得显著. 快速型 NO_x (Prompt-NO_x)是由燃烧火焰中的 CH_i自由基和 N₂反应生 成 HCN, HCN 又经其后的若干个基元反应被氧化而成. 燃料型 NO_x (Fuel-NO_x)由燃料中的含 N 化合物在燃烧过 程中氧化生成. 由于 CFB 燃煤过程的燃烧温度低,通常 为 850~900 ℃,所以 CFB 燃煤过程中几乎没有热力型 NO_x 生成^[5];而快速型 NO_x生成需要自由基 CH_i存在^[9], 一般认为,自由基 CH_i在 CFB 燃煤过程中生成量极少, 因此 CFB 燃煤过程产生的 NO_x主要来自煤中的含 N 化 合物^[5].

煤中 N 含量在 0.4%~3%范围内,主要为芳香型的 吡咯、吡啶和季氮 3 种结构.煤中的 N 在燃烧过程中分 解,通过如图 1 所示的过程,形成 NH_i和 HCN 等中间 产物,最终生成 NO 和 N₂^[10].该过程可分为:(1)燃料 N 的挥发;(2)挥发分中的含 N 组分被空气中含 O 原子 的化学组分氧化;(3)生成的 NO 被含 N 的中间产物还 原生成 N₂;(4)半焦中的氮组分(Char-N)被氧化;(5)半 焦 N 被还原生成 N₂;(6)生成的 NO 被半焦还原生成 N₂.

收稿日期: 2005-09-26, 修回日期: 2006-02-15

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(编号: 90210034); 国家自然科学基金资助项目(编号: 50576101); 国家自然科学基金委创新研究群体基金资助项目(编号: 20221603)

作者简介:张磊(1981-),男,湖北省襄樊市人,硕士研究生,化学工程专业,主要从事煤炭转化过程污染物控制技术研究;杨学民,通讯联系人,Tel:010-62572591,E-mail: yangxm71@home.ipe.ac.cn.



图 1 燃料型 NO_x的生成-消失过程

Fig.1 Schematic illustration of fuel-NO_x formation and destruction

2.2 N₂0 的生成机理

作为温室气体之一的 N₂O 因在 CFB 燃煤过程中排 放的浓度较其他燃煤技术高,其生成机理近年来受到广 泛重视.研究表明,CFB 燃煤过程的均相反应和异相反 应均对 N₂O 的生成起重要作用.

2.2.1 均相反应

燃煤过程释放出的 HCN 和 NH_i, 特别是 HCN 的均 相氧化,对 N₂O 的生成有重要贡献.由 HCN 氧化产生 N₂O 的主要反应为^[11,12]

HCN+O→NCO+H,	(1)
HCN+OH→HNCO+H	(2)

$$\operatorname{Hentom}\operatorname{Hincoth}, \qquad (2)$$

 $HNCO+OH \rightarrow NCO+H_2O, \qquad (3)$

NCO+O
$$\rightarrow$$
NO+CO, (4)

 $NCO+NO \rightarrow N_2O+CO.$ (5)

由 NH_i氧化生成 N₂O 的反应主要为^[10]

$$NH+O \rightarrow NO+H, \tag{6}$$

$$NH_2 + NO \rightarrow N_2O + H_2, \tag{7}$$

$$NH_3 + OH \rightarrow NH_2 + H.$$
 (8)

NH_i和 HCN 之间相互转化的反应为

 $HCNO+H \rightarrow NH_2 + CO.$ (9)

此外,CFB 燃煤过程产生的部分 N_2O 还可转化为 N_2 , 即

 $N_2O+H \rightarrow N_2+OH, \tag{10}$

$$N_2O+OH \rightarrow N_2+HO_2. \tag{11}$$

式(1)~(11)所示的反应中,最重要的是式(5)所示的反应, 该反应控制着 N₂O 的生成和还原.

Hulgaard 等^[13]和 Kilpinen 等^[11]采用数值模拟得出的结果认为 N_2O 的主要前驱物为 HCN. 新井纪男等^[10]也从气相反应研究得出: (1) HCN 和 NH₃ 是生成 N_2O 的主要前驱物,但 HCN 的贡献比 NH₃大; (2) NO 和 N_2O 具有相同的前驱物,而且 N_2O 由 NO 与 NCO, NH, NH₂ 等反应生成.

2.2.2 异相反应

(1) 半焦表面的反应

CFB 燃煤过程中 N₂O 不仅可由均相反应生成,半

焦参与的异相反应也起着相当大的作用.对N₂O生成有 重要贡献的主要异相反应包括^[10]

 $2char-N+1/2O_2 \rightarrow N_2O, \qquad (12)$

NO+char-C \rightarrow NCO, (13)

NCO+NO \rightarrow N₂O+CO, (14)

NO+char-N
$$\rightarrow$$
N₂O, (15)

NO+char-NCO
$$\rightarrow$$
N₂O+CO. (16)

NO+char-NCO→N 半焦还可以使 N₂O 还原为 N₂:

 $N_2O+char-C \rightarrow N_2+CO,$ (17)

$$N_2O+M(\text{sand/sorbent}) \rightarrow N_2+O+M.$$
 (18)

实验证明,半焦 N 生成 N₂O 的转化率取决于脱挥 发分的条件^[13],升温速率、热解时间及热解时的气氛都 会使半焦 N 生成 N₂O 的转化率不同.在还原气氛中,半 焦对 N₂O 有很强的分解作用,但是在氧化气氛中,因为 由半焦中的 N 生成 N₂O 和半焦分解 N₂O 同时进行,因 此 N₂O 的生成量是两者竞争的结果.

(2) CaO/CaCO3表面的反应

CFB 燃煤的一个显著优点是可用廉价的 Ca 基脱硫 剂实现炉内脱硫. CFB 燃煤过程除了存在作为循环物料 的固体颗粒(如砂子)、煤灰和半焦外, Ca 基脱硫剂 CaO/CaCO₃ 表面诱发的异相反应也会影响 NO_x 和 N₂O 的生成.

a. Ca 基脱硫剂对 NO_x 生成的影响

CaO 对由 NH₃和 HCN 生成 NO_x 具有明显的催化作用^[14],即

$$NH_3+O_2 \xrightarrow{CaO} NO+N_2,$$
 (19)

$$HCN+O_2 \xrightarrow{CaO} NO+N_2.$$
(20)

CaO 也可催化由 HCN 生成 NH₃ 的反应:

$$CaO+2HCN \rightarrow Ca(CN)_2 + H_2O, \qquad (21)$$

$$Ca(CN)_2 + 3H_2O \rightarrow CaO + 2CO + 2NH_3.$$
(22)

同时, CaO 在还原条件下对 CO 还原 NO_x有显著催化作用^[15-17],即

NO+CO
$$\xrightarrow{\text{CaO}}$$
 1/2N₂+CO₂. (23)

由于 CaO 同时对 CO 氧化为 CO₂的反应有明显催化作 用^[18],即

$$CO+1/2O_2 \xrightarrow{CaO} CO_2,$$
 (24)

因此,由于 CO 的减少, CaO 也对式(23)所示的 NO 还 原起到阻碍作用,从而对增加 NO 排放起一定作用.

高挥发分煤种的 CFB 燃烧中,挥发分中 NH₃和 HCN 如式(19)和(20)所示的氧化处于主导地位,因此 CFB 燃煤过程中加入 Ca 基脱硫剂将促使 NO_x 排放量升

高; CFB 燃烧无烟煤或石油焦时, Ca 基脱硫剂对如式 (23)所示的 CO 还原 NO_x的催化作用处于主导地位,因此添加 CaO 则降低 NO_x排放^[19].

b. Ca 基脱硫剂对 N₂O 生成的影响

许多研究者^[18,20,21]发现,添加 Ca 基脱硫剂有助于 减少 CFB 燃煤过程 N₂O 的排放. CaO 催化分解 N₂O 的 主要反应为

$$N_2O \xrightarrow{CaO} N_2 + 1/2O_2.$$
 (25)

另外, CaO 催化 CO 还原 N₂O 的反应为

$$N_2O+CO \xrightarrow{CaO} N_2+CO_2.$$
 (26)

这两个反应是造成加 Ca 基脱硫剂降低 N₂O 排放的重要 反应^[2,22,23].

Ca 基脱硫剂脱除 SO₂ 也有助于 N₂O 的还原. Dam-Johanson 等^[18]认为, SO₂浓度的降低有利于提高燃 煤系统气相中 H/OH 自由基浓度,从而有利于 H 和 OH 自由基通过式(10)和(11)所示的反应分解 N₂O. 同时,生 成 N₂O 的重要反应之一为如式(1)和(5)所示的 HCN 均相 氧化,而在 CaO 存在的情况下,HCN 更易在 CaO 表面 发生氧化反应,该反应迅速而且生成 N₂O 的选择性较 低,有利于抑制 N₂O 的排放.

HCN 是 N₂O 最重要的前驱物,而 Ca 基脱硫剂催 化如式(21)和(22)所示的 HCN 向 NH₃转化的反应,也有 助于降低 N₂O 的生成量.

因此, CFB 燃煤过程加入的 Ca 基脱硫剂除了可有 效减少 SO₂ 排放外,通常会导致 NO 排放升高, N₂O 排 放降低.

3 CFB 操作参数和煤种对 NO_x, N₂O 排放 的影响

3.1 温度

CFB 燃煤过程的温度通常为 850~900 ℃^[2]. 在该温 度范围内,众多研究者的一致结论为:提高床温将导致 NO_x 排放升高和 N₂O 排放降低;随着过剩空气系数增 加,这种趋势将更加明显^[12].

Wallman 等^[24]认为, CFB 燃煤过程中 N₂O 可通过 式(13)~(16)所示的异相反应生成,半焦对 NO 的异相还 原是 N₂O 的重要来源. Amand 等^[25]观察到,固体床料循 环停止时,床内半焦浓度降低,导致 NO 浓度升高, N₂O 浓度降低,这说明半焦浓度对 N₂O 排放浓度的影响十分 明显. 提高床温,燃烧速率提高,导致床内半焦浓度降 低,从而使式(13)所示的反应减弱,最终导致 N₂O 排放 下降. 同时,随床温升高, N₂O 的分解速度提高,造成 N₂O 排放下降.

Lohuis 等^[26]、Kilpinen 等^[11]通过化学反应动力学模型分析得出,式(1)~(5)所示的均相反应对 N₂O 生成也起重要作用:高温加剧了式(4)所示的 NCO 氧化成 NO 的反应,减少了 NCO 通过式(5)所示反应形成 N₂O 的量;同时,在高温下,气相中如式(10)和(11)所示的 H,OH 自由基分解 N₂O 的反应也开始活跃.

NO_x排放随床温升高而增加,主要是由于温度升高降低了燃烧室中半焦和 CO 的浓度,如式(13)~(16)所示,半焦表面的 NO 异相还原反应减少.

3.2 过剩空气系数

CFB燃煤锅炉的过剩空气系数通常控制在1.05~1.3 范围内^[2,19].提高过剩空气系数,一般可导致NO_v和N₂O 的排放增加. NO_x排放浓度升高的原因可归纳为: (1) 提 高过剩空气系数,燃烧室中O2浓度升高,HCN和NH3 的氧化反应加剧, 使燃烧室中形成的 NO_x 增加; (2) 增 加空气总量降低了燃烧室内的半焦和 CO 浓度, 削弱了 半焦表面如(13)~(16)所示的异相还原反应. N₂O 排放浓 度变化的原因可归纳为: (1) 由于 O2 量增加, HCN 和 NH;, 特别是 HCN 通过式(1)和(8)所示的均相反应转化 成 N₂O 将更容易; (2) O₂ 浓度增加使还原性气体,如 CO 和 H₂浓度迅速降低,因此还原性气体对 N₂O 的还 原分解作用减弱; (3) 在较高 O2浓度下, H 和 OH 自由 基浓度降低,这些自由基对 N₂O 如式(10)和(11)所示的 分解作用随之减弱; (4) 在还原区域内, 几乎无 N₂O 生 成,提高过剩空气系数除了提高炉内 O2 浓度外,还将 减少炉内的还原区域,因此也使 N₂O 排放浓度升高.

3.3 分级燃烧

将总空气供应量按一定比例分为一次风、二次风、 甚至三次风引入 CFB 中的分级燃烧是有效控制 NO_x排 放的重要手段之一. 分级燃烧作为一种降低 NO_x 排放的 技术在工业上已经得到广泛应用[19,27-29],但分级燃烧对 N₂O 排放的影响机理还不清楚. Amand 等^[25]和 Kramlich 等^[30]的研究表明,减少一次空气量的分级燃烧对 N₂O 排放无明显影响. 但也有研究者[27,28]发现, 分级燃烧操 作不仅使 NO, 排放降低, 同时也可导致 N₂O 排放降低. Lu 等^[29]发现,在加压流化床燃煤过程中,分级燃烧操 作可提高 N₂O 排放. Young 等^[31]和 Lyngfelt 等^[28]发现, 分级燃烧对 N₂O 排放的影响主要与燃烧温度有关. Young 等^[31]的研究表明, 燃烧温度较低(如 750℃)时, 增加一次风比例可促进 N₂O 排放;燃烧温度较高(如 950 ℃)时,增加一次风比例则可抑制 N₂O 排放. 而 Lyngfelt 等^[28]则认为,燃烧温度较高(如 930℃)时,分级燃烧对 NO_x排放的影响较显著,但对 N₂O 排放无明显影响.另

外, Zhao 等^[19]和 Wang 等^[22]发现, 分级燃烧操作对 N₂O 的影响也与二次空气引入位置有关. Collings 等^[20]考察 分级燃烧对不同煤种 CFB 燃烧过程 N₂O 释放时发现, 分级燃烧不仅对不同煤种 N₂O 排放有上升、下降和无明 显变化等多种影响趋势, 甚至对同一种煤在不同燃烧温 度下的影响趋势也不尽相同.

分级燃烧中,提高二次风比率和提高二次风口的位置都将使一次风和二次风间的缺氧区域扩大,气体和固体物料在二次风以下的停留时间变长,形成较强的还原性气氛,抑制了 NO 的生成;缺氧环境使床中半焦浓度增加,促进如式(13)~(16)所示的 NO 被还原生成 N₂O 的反应,所以分级燃烧可有效降低 NO 排放.

采用分级燃烧技术易对 CFB 燃煤的其他操作工况 造成影响,如固体物料和温度分布,它们都对最终污染 物排放造成影响.因此,分级燃烧可有效控制 CFB 燃煤 过程 NO_x的排放,但对 N₂O 排放的影响比较复杂.

3.4 煤种

煤中 N 含量随煤产地的不同而有很大波动. 燃煤 过程中,N 的释放行为除了与燃烧方式关系密切外,还 与煤阶、煤中 N 含量以及 N 的存在形式有关. 煤中 N 主要以吡啶型 N、吡咯型 N 以及少量季胺型 N 形式存 在^[32,33].

影响 NO_x 排放最主要的因素是床温^[20],其次是煤 阶. Amand 等^[34]的研究表明,煤阶是影响 N₂O 生成的最 主要因素之一. 热解过程中,煤中 N 主要以 HCN 和 NH₃ 的形式释放,但在 CFB 燃煤过程中也有少量的 HCNO 释放^[35].烟煤更易产生 HCN,而低阶煤倾向于释放出更 多的 NH₃^[36-39].煤中挥发分生成比例对 NO 和 N₂O 排放 也有重要影响.一般而言,在循环流化床中 NO 的排放 随挥发分升高而增加,而煤中 N 生成 N₂O 的转化率随 挥发分升高而降低^[12].

含 N 高的煤在 CFB 燃煤过程中的 NO_x 和 N₂O 排放 量也随之升高^[26],但 N 转化为氮氧化合物的转化率呈 下降趋势.

除了煤阶和煤中 N 含量以外, 灰分的比例和组成 也影响氮氧化物的排放. 灰分中常见的组分, 如 CaO, Fe₂O₃, MgO 等, 均对 N₂O 的分解有较强的催化作用^[40]. 灰分对 NO 排放也有抑制作用, 而且对烟煤的作用比对 无烟煤更明显一些. 但对单一灰分组元对 NO 排放的影 响研究发现, 单一灰分组元导致 NO 排放升高、降低的 结果都可能出现^[41]. 由于灰分还对煤热解气化有催化 作用^[42],所以也可能通过热解对 NO 和 N₂O 排放造成影 响.

4 抑制 CFB 燃煤过程 NO_x和 N₂O 排放的 方法

为了有效减少 CFB 燃煤过程中 NO_x和 N₂O 的排放, 国内外众多研究者开发了许多行之有效的技术^[14].对 公认较为成熟的抑制 NO_x和 N₂O 排放的技术进行总结 和比较对开发新型高效抑制 CFB 燃煤过程 NO_x和 N₂O 排放技术或新型 CFB 燃煤工艺无疑是十分重要的.

4.1 低氧燃烧技术

空气过剩量对 CFB 燃煤过程的 NO_x 排放有显著影响. 过剩空气系数较大, CFB 中 O₂ 浓度较高, 燃烧温度升高,有助于 HCN, NH₃ 以及半焦 N 的氧化, NO 排放浓度较高. 过剩空气系数降低时, NO 排放明显下降^[43]. 在某些场合,当过剩空气系数由 1.3 变为 1.1 时, NO 排放浓度可以下降(80~150)×10⁻⁶(*o*)^[2].

4.2 烟气再循环技术

将温度已降低的部分烟气引入 CFB 的烟气再循环 技术,是通过降低炉内 O₂浓度和火焰温度实现抑制 NO_x 的生成^[44,45].采用烟气再循环技术,由于烟气量明显增 加,将引起燃烧状态不稳定,可能增加未完全燃烧的热 损失.因此,CFB 电站锅炉的烟气再循环率一般不超过 20%.

4.3 分级燃烧技术

CFB 燃煤过程的分级燃烧技术,旨在使 CFB 的提 升管自下而上形成富燃料(煤)区、部分燃烧区、燃烧区. 该技术有利于抑制 CFB 燃煤过程,特别是高挥发分煤 燃烧过程的 NO_x 排放^[28,43]. NO_x 的排放浓度与一次空气 供应量有关.一般一次空气量为理论燃烧空气量的 65%~85%之间时对降低 NO_x 排放最有利. 江西分宜发 电有限责任公司 410 t/h 规模的循环流化床锅炉的商业 运行结果^[46]表明,分级燃烧是控制循环流化床锅炉 NO_x 排放的有效手段,NO 和 NO₂ 排放浓度随二次风份额的 增大而降低,对 NO 生成量的抑制作用尤为明显.

4.4 SNCR 和 SCR 技术

在 CFB 的烟气出口处注入 NH₃、尿素、氰尿酸等 含 N 物质,不使用固体催化剂就达到降低 NO_x 排放的 选择性非催化还原(Selective Non-catalytic Reduction, SNCR)技术主要在 900~1100 ℃温度范围进行,通过以 下反应达到 NO_x还原生成 N₂和 H₂O 的目的^[23,43,47].

$$6NO+4NH_3 \rightarrow 5N_2+6H_2O,$$
 (27)

$$4NO+O_2+4NH_3 \rightarrow 4N_2+6H_2O.$$
 (28)

SNCR 技术一般可以脱除 30%~50%的 NOx. 在瑞典

Nykoping 的 39.6 MW 规模的示范装置上^[48], SNCR 系 统可以脱除 70%的 NO_x. 将 NH₃加入温度较低的对流烟 道中,在固体催化剂(通常为 V_2O_5/TiO_2)的作用下,实现 NO_x 排放减少的选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR)技术^[23,43,47],主要通过以下还原反应发 挥作用:

$$4NO+4NH_3+O_2 \xrightarrow{\text{catalyst}} 4N_2+6H_2O.$$
(29)

通常 SCR 技术的反应温度区间为 300~400 ℃, 一般可脱 除 80%~90%的 NO_x.

SNCR 和 SCR 均有逸氨的缺点,这使燃烧含 Cl 量 较高的煤种时可能从烟囱排出 NH4Cl,或泄漏的 NH3 与尾气中的 SO3 生成 NH4HSO4 堵塞管道.因此,注 NH3 时应十分小心.另外,由于 NH3存在储藏和运输等方面 的困难,所以通常优先应用尿素,在小型装置上更是如 此.

4.5 再燃技术

分段供给燃料和空气到燃烧系统中的再燃技术,旨 在通过在炉内形成3个不同的燃烧段,即由下至上分别 为富氧区、富燃料区和富氧区,实现降低NO_x排放的目 的^[14,49,50].在一次燃烧段,主要燃料煤粉在过量的空气 中燃烧,与空气中N₂形成NO_x.二次燃料,又称为再燃 燃料,通常是天然气或煤粉,在主燃烧段上方喷入,形 成富燃料的"再燃"段.从这一区段的再燃燃料中释放 出来的烃基与主燃烧段中形成的NO_x反应,NO_x被部分 还原为N₂,部分转化为HCN.最后,在再燃段上方喷 入空气,形成贫燃料的"燃烬"区,从而完成了燃烧全 过程.通常再燃燃料的热量占总输入热量的10%~30%, 再燃技术可以减少高达70%的NO_x.

5 有前景的减少 NO_x和 N₂O 排放工艺

以上总结的各种减少 CFB 燃煤过程 NO_x 和 N₂O 排 放的技术各有特点,随着近年 CFB 燃煤技术的不断发 展,一些新型 CFB 燃煤工艺的概念设计及减少 NO_x和 N₂O 排放的技术不断涌现,对有明显研究意义和应用前 景的减排 NO_x和 N₂O 的新型 CFB 燃煤工艺简述如下.

5.1 反向分级燃烧技术

传统 CFB 分级燃烧是将燃烧空气分别自提升管底 部和中部加入,较低的一次空气比率旨在提升管下部形 成低氧还原区域,有利于抑制 NO 排放,而二次空气加 入口上部和烟气分离器处的氧化区域有利于实现较高 脱硫效率和较高燃烧效率.

然而, 传统 CFB 分级燃烧存在以下 3 个问题^[51,52]: (1) 若提高床温, N₂O 排放降低, 但 NO 排放升高, 炉 内脱硫效率迅速下降;(2)若降低过剩空气系数,N₂O 和 NO 排放均降低,但脱硫效率下降较快;(3)若降低 一次空气比率,NO 排放降低,但脱硫效率迅速下降.因 此在传统 CFB 分级燃烧条件下,降低一种污染物排放 的操作常引起另外一种或几种污染物排放升高.

在 CFB 提升管下部形成的 N₂O 易在后部被还原分解,而在提升管上部和烟气分离器处形成的 N₂O 迅速排出,对最终 N₂O 排放贡献较大.同时,与提升管上部相比,提升管下部的环境对脱硫效率的影响更重要.因此控制提升管下部为较强氧化环境可保证脱硫效率,控制提升管上部和烟气分离器为低氧环境可降低 N₂O 排放.

基于以上分析, Lyngfelt 等^[51,52]提出了反向分级燃 烧技术.该技术的关键是从提升管底部引入绝大部分燃 烧空气,并严格控制燃烧空气量,使提升管和烟气分离 器中的过剩空气系数接近 1,同时在烟气分离器出口处 加入一定量的燃烧空气以保证完全燃烧,总过剩空气系 数保持在 1.2 左右.提升管内 O₂浓度分布下部较高,上 部较低^[51,52];而且由于整个提升管中过剩空气系数约为 1,O₂在提升管中自下而上逐渐消耗,因此提升管上部和 烟气分离器处 O₂浓度较低.

在反向分级燃烧条件下,提升管下部形成的富氧环 境对脱硫有利,对 N₂O 排放无影响,而提升管上部和分 离器处的低氧环境可抑制 N₂O 和 NO 排放;同时,烟气 分离器出口处的高温"燃烬"区可有效分解 N₂O. Lyngfelt 等^[51,52]应用 12 MW 的 CFB 进行反向分级燃烧研究发 现,在 850℃的条件下,采用反向分级燃烧技术可在保 持 SO₂和 CO 低浓度排放的前提下,通过改变空气分布, 使 N₂O 降至传统分级燃烧的 25%, NO 降至传统分级燃 烧的 50%.在床温升至 870℃, Ca/S 摩尔比由 3 升至 4 时,在保证 NO, SO₂和 CO 低浓度排放的前提下,可以 减少 90%的 N₂O 排放.

5.2 CFB 解耦燃烧工艺

燃煤过程 N, S 转化的特点有:(1) 在隔绝空气的环境中,煤热解气相产物中 N 主要以还原性物质 NH₃ 的形式存在;而在有 O₂的环境中,气相产物中的 N 则以 NO 的形式存在;(2)在 SNCR 反应条件下,NO 与 NH₃ 发生如式(27)或(28)所示的 NO 被还原的反应.因此将热解产物中的 NH₃ 与半焦燃烧产生的 NO 混合则可降低 NO 排放量;(3)在热解和燃烧过程中,CaO 均可脱除生成的含硫化合物.基于以上分析,李静海等^[53]提出了解耦燃烧的概念.如图 2 所示,原煤加入热解区,用分离器返回的含有一定脱硫剂的高温灰来加热原煤.原煤热解过程中释放的含硫气体 H₂S 和 COS 等被脱硫剂捕获,热解产生的半焦进入燃烧区下部脱硫区,热解气引

入到提升管中部,半焦燃烧生成的 NO_x 与热解产生的含 氮化合物 NH₃ 在燃烧区上部反应而脱除 NO_x,同时引入 提升管的热解气燃烧形成高温区域,对 N₂O 进行热分 解,最终实现同时降低 SO₂, NO 和 N₂O 三种气体排放 的目的.通过对解耦机理的进一步研究,对传统 CFB 进 行改造,可逐步实现在大型 CFB 上的应用,因此将是 一种非常有前景的技术.



图 2 CFB 解耦燃烧技术示意图 Fig.2 Schematic illustration of CFB decoupling combustion technology

6 结论

CFB 燃煤过程排放的 NO_x和 N₂O 主要来自煤中的 含氮化合物,均相反应和异相反应均对 NO_x和 N₂O 的 生成及还原有重要作用. CFB 燃煤过程加入的 Ca 基脱 硫剂不仅可有效减少 SO₂排放,通常还会导致 NO 排放 升高,但可降低 N₂O 排放. 采取空气分级、烟气再循环、 低氧燃烧等手段可有效控制 CFB 燃煤过程中氮氧化物 的污染排放.

减少 CFB 燃煤过程 N₂O 排放的合理技术不仅需有 效减少 N₂O,而且不会因减少 N₂O 诱发 CFB 燃煤过程 其他污染物排放的增加.反向分级燃烧技术和循环流化 床解耦燃烧技术,在高效减排 N₂O 排放的同时,对 SO₂, NO 等其他污染物排放无明显影响,因此是很有前景的 CFB 洁净燃煤技术.

参考文献:

- Basu P. Combustion of Coal in Circulating Fluidized-bed Boilers: A Review [J]. Chem. Eng. Sci., 1999, 54(22): 5547–5557.
- [2] De Diego L F, Londono C A, Wang X S, et al. Influence of Operating Parameters on NO_x and N₂O Axial Profiles in a Circulating Fluidized Bed Combustor [J]. Fuel, 1996, 75(8): 971–978.
- [3] Muzio L J, Quartucy G C. Implementing NO_x Control: Research to Application [J]. Prog. Energy Combust. Sci., 1997, 23(3): 233–266.
- [4] Liu H, Gibbs B M. Reduction of N₂O Emissions from a Coal-fired Circulating Fluidised Bed Combustor by Afterburning [J]. Fuel, 1998, 77(14): 1579–1587.
- [5] Armesto L, Boerrigter H, Bahillo A, et al. N₂O Emissions from Fluidised Bed Combustion: The Effect of Fuel Characteristics and Operating Conditions [J]. Fuel, 2003, 82(15/17): 1845–1850.

- [6] Bonn B, Pelz G, Baumann H. Formation and Decomposition of N₂O in Fluidized Bed Boilers [J]. Fuel, 1995, 74(2): 165–171.
- [7] Shen B X, Mi T, Liu D C, et al. N₂O Emission under Fluidized Bed Combustion Condition [J]. Fuel Process. Technol., 2003, 84(1/3): 13–21.
- [8] 冯波,袁建伟,林志杰,等. 大气中 N₂O 现状及来源 [J]. 大自然 探索, 1996, 15(55): 23–27.
- [9] Fenimore C. Studies of Fuel-nitrogen in Rich Flame Gases [A]. Combustion Institute. 17th International Symposium on Combustion [C]. Leeds: Pittsburgh, 1979. 661–670.
- [10] 新井纪男. 燃烧生成物的发生与抑制技术 [M]. 赵黛青, 等译. 北京: 科学出版社, 2001. 68, 75.
- [11] Kilpinen P, Hupa M. Homogeneous N₂O Chemistry at Fluidized Bed Combustion Conditions: A Kinetic Modeling Study [J]. Combust. Flame, 1991, 85(1/2): 94–104.
- [12] Wojtowicz M A, Pels J R, Moulijn J A. N₂O Emission Control in Coal Combustion [J]. Fuel, 1994, 73(9): 1416–1422.
- [13] Hulgaard T, Dam-Johansen K. Homogeneous Nitrous Oxide Formation and Destruction under Combustion Conditions [J]. AIChE J., 1993, 39: 1342–1354.
- [14] Liu H, Gibbs B M. The Influence of Limestone Addition at Different Positions on Gaseous Emissions from a Coal-fired Circulating Fluidized Bed Combustor [J]. Fuel, 1998, 77(14): 1569–1577.
- [15] Hansen P F B, Dam-Johansen K, Johnsson J E, et al. Catalytic Reduction of NO and N₂O on Limestone during Sulfur Capture under Fluidized Bed Combustion Conditions [J]. Chem. Eng. Sci., 1992, 47(9/11): 2419–2424.
- [16] Hayhurst A N, Lawrence A D. The Effect of Solid CaO on the Production of NO_x and N₂O in Fluidized Bed Combustors: Studies Using Pyridine as a Prototypical Nitrogenous Fuel [J]. Combust. Flame, 1996, 105(4): 511–527.
- [17] Lin W, Johnsson J E, Dam-Johansen K, et al. Interaction between Emissions of Sulfur Dioxide and Nitrogen Oxides in Fluidized Bed Combustion [J]. Fuel, 1994, 73(7): 1202–1208.
- [18] Dam-Johansen K, Amand L E, Leckner B. Influence of SO₂ on the NO/N₂O Chemistry in Fluidized Bed Combustion—2. Interpretation of Full-scale Observations Based on Laboratory Experiments [J]. Fuel, 1993, 72(4): 565–571.
- [19] Zhao J, Grace J R, Lim C J, et al. Influence of Operating Parameters on NO_x Emissions from a Circulating Fluidized Bed Combustor [J]. Fuel, 1994, 73(10): 1650–1657.
- [20] Collings M E, Mann M D, Young B C. Effect of Coal Rank and Circulating Fluidized-bed Operating Parameters on Nitrous Oxide Emissions [J]. Energy Fuels, 1993, 7(4): 554–558.
- [21] Shimizu T, Tachiyama Y, Kuroda A, et al. Effect of SO₂ Removal by Limestone on NO_x and N₂O Emissions from a Bubbling Fluidized-bed Combustor [J]. Fuel, 1992, 71(7): 841–844.
- [22] Wang X S, Gibbs B M, Rhodes M J. Impact of Air Staging on the Fate of NO and N₂O in a Circulating Fluidized-bed Combustor [J]. Combust. Flame, 1994, 99(3/4): 508–515.
- [23] Wojtowicz M A, Pels J R, Moulijn J A. Combustion of Coal as a Source of N₂O Emission [J]. Fuel Process. Technol., 1993, 34(1): 1–71.
- [24] Wallman P H, Ivarsson E L, Carlsson R C J. NO_x and N_2O Formation in Pressurized Fluidized-bed Combustion Tests [J]. Proceedings of the International Conference on Fluidized Bed Combustion, 1991, 2: 1021–1025.
- [25] Amand L E, Leckner B. Influence of Fuel on the Emission of Nitrogen Oxides (NO and N₂O) from an 8 MW Fluidized Bed Boiler

[J]. Combust. Flame, 1991, 84(1/2): 181-196.

- [26] Lohuis J A O, Tromp P J J, Moulijn J A. Parametric Study of N₂O Formation in Coal Combustion [J]. Fuel, 1992, 71(1): 9–14.
- [27] Gavin D G, Dorrington M A. Factors in the Conversion of Fuel Nitrogen to Nitric and Nitrous Oxides during Fluidized Bed Combustion [J]. Fuel, 1993, 72(3): 381–388.
- [28] Lyngfelt A, Leckner B. SO₂ Capture and N₂O Reduction in a Circulating Fluidized-bed Boiler: Influence of Temperature and Air Staging [J]. Fuel, 1993, 72(11): 1553–1561.
- [29] Lu Y, Jahkola A, Hippinen I, et al. The Emissions and Control of NO_x and N₂O in Pressurized Fluidized Bed Combustion [J]. Fuel, 1992, 71(6): 693–699.
- [30] Kramlich J C, Nihart R K, Chen S L, et al. Behavior of N₂O in Staged Pulverized Coal Combustion [J]. Combust. Flame, 1982, 48: 101–104.
- [31] Young B C, Mann M D, Collings M E. Formation of NO_x and N₂O in the Fluidized-bed Combustion of High- and Low- Rank Coals [J]. Coal Sci. Technol., 1993, 21: 419–423.
- [32] Kelemen S R, Gorbaty M L, Kwiatek P J, et al. Nitrogen Transformations in Coal during Pyrolysis [J]. Energy Fuels, 1998, 12(1): 159–173.
- [33] Stanczyk K. Temperature–Time Sievei—A Case of Nitrogen in Coal [J]. Energy Fuels, 2004, 18(2): 405–409.
- [34] Amand L E, Leckner B, Andersson S. Formation of N₂O in Circulating Fluidized Bed Boilers [J]. Energy Fuels, 1991, 5(6): 815–823.
- [35] Nelson P F, Li C Z, Ledesma E. Formation of HNCO from the Rapid Pyrolysis of Coals [J]. Energy Fuels, 1996, 10(1): 264–265.
- [36] Aho M J, Hamalainen J P, Tummavuori J L. Importance of Solid Fuel Properties to Nitrogen Oxide Formation through HCN and NH₃ in Small Particle Combustion [J]. Combust. Flame, 1993, 95(1/2): 22–30.
- [37] Leppalahti J. Formation of NH₃ and HCN in Slow-heating-rate Inert Pyrolysis of Peat, Coal and Bark [J]. Fuel, 1995, 74(9): 1363–1368.
- [38] Zhang H, Fletcher T H. Nitrogen Transformations during Secondary Coal Pyrolysis [J]. Energy Fuels, 2001, 15(6): 1512–1522.
- [39] Niksa S, Cho S. Conversion of Fuel-nitrogen in the Primary Zones of Pulverized Coal Flames [J]. Energy Fuels, 1996, 10(2): 463–473.
- [40] Shirazi A R, Bortin O, Eklund L, et al. Impact of Mineral Matter in

Coal on Its Combustion, and a New Approach to the Determination of the Calorific Value of Coal [J]. Fuel, 1995, 74(2): 247–251.

- [41] Kopsel R F W, Halang S. Catalytic Influence of Ash Elements on NO_x Formation in Char Combustion under Fluidized Bed Conditions [J]. Fuel, 1997, 76(4): 345–351.
- [42] Koepsel R, Zabawski H. Catalytic Effects of Ash Components in Low Rank Coal Gasification—2. Gasification with Steam [J]. Fuel, 1990, 69(3): 282–288.
- [43] 巴苏,弗雷泽. 循环流化床锅炉的设计与运行 [M]. 岑可法,译. 北京:科学出版社, 1994. 127-146.
- [44] Hayashi J I, Hirama T, Okawa R, et al. Kinetic Relationship between NO/N₂O Reduction and O₂ Consumption during Flue-gas Recycling Coal Combustion in a Bubbling Fluidized-bed [J]. Fuel, 2002, 81(9): 1179–1188.
- [45] 李文蛟,李琳琅,邱建荣,等.再燃与烟气再循环技术协同作用下 NO_x 降解机理 [J].锅炉制造, 2003, (1): 17–19.
- [46] 石波,余武高,蔡爱民. 国产首台 410 t/h 循环流化床锅炉的清洁 燃烧 [A]. 中国电机工程学会. 中国科协 2004 年学术年会电力分 会场暨中国电机工程学会 2004 年学术年会论文集 [C]. 北京:中 国电力出版社, 2004. 104–110.
- [47] Longwella J P, Rubinb E S, Wilsonc J. Coal: Energy for the Future [J]. Prog. Energy Combust. Sci., 1995, 21(4): 269–360.
- [48] Jeffrey C S, David C F. Selective Non-catalytic Reduction (SNCR) for Controlling NO_x Emissions (White Paper) [R]. Washington DC: SNCR Committee Institute of Clean Air Companies, 2000. 1–28.
- [49] Gustavsson L, Leckner B. Abatement of N₂O Emissions from Circulating Fluidized Bed Combustion through Afterburning [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34(4): 1419–1427.
- [50] Takigawa A, Matsunami A, Arai N, et al. Effects of CO and H₂ on the Formation of N₂O via Catalytic NO Reduction [J]. Energy, 2005, 30(2/4): 475–484.
- [51] Lyngfelt A, Amand L E, Leckner B. Reversed Air Staging—A Method for Reduction of N₂O Emissions from Fluidized Bed Combustion of Coal [J]. Fuel, 1998, 77(9/10): 953–959.
- [52] Lyngfelt A, Amand L E, Gustavsson L, et al. Methods for Reducing the Emission of Nitrous Oxide from Fluidized Bed Combustion [J]. Energy Convers. Manage., 1996, 37(6/7): 1297–1302.
- [53] 李静海,郭慕孙,白蕴茹,等. 解耦循环流化床燃烧系统及其脱 硫脱硝方法 [P]. 中国专利: 97112562.7.1997-06-25.

Investigation Progress on Release and Control of NO_x and N₂O during Coal Combustion in Circulating Fluidized Bed Combustor

ZHANG Lei^{1,2}, YANG Xue-min¹, XIE Jian-jun^{1,2}, DING Tong-li^{1,2}, YAO Jian-zhong¹, SONG Wen-li¹, LIN Wei-gang¹

Multi-phase Reaction Laboratory, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;
Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Circulating fluidized bed (CFB) coal combustion technology has been extensively applied in the past two decades due to its advantages, such as the adaptability to wide range of coal and low pollution emissions compared with other traditional coal combustion technologies. However, high N₂O emission is a prominent disadvantage of CFB coal combustion. As the emission limits become more restrict in recent years all over the world, further lowering pollutant emissions in coal-fired CFB combustor is urgently needed. For this purpose, reviewing available knowledge on the emissions, especially NO_x and N₂O, in coal-fired CFB combustor is of essential importance. The mechanisms of formation and destruction of NO_x and N₂O homogeneously and heterogeneously in coal-fired CFB combustor, such as bed temperature, excess air number, air staging and coal characteristics, on NO_x and N₂O emissions were discussed. Some common applied technologies of reducing NO_x and N₂O emissions in coal-fired combustor were also introduced. Two kinds of promising technologies, named as reversed air staging and CFB decoupling combustion were briefly described.

Key words: circulating fluidized bed; coal combustion; NO_x; N₂O