

# 粉煤和石灰石加入位置对循环流化床燃煤过程 NO<sub>x</sub>与N<sub>2</sub>O排放的影响

张磊, 杨学民, 谢建军, 丁同利, 姚建中, 宋文立, 林伟刚

(中国科学院过程工程研究所, 北京市 海淀区 100080)

## Effect of Coal and Limestone Addition Position on Emission of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O during Coal Combustion in a Circulating Fluidized Bed Combustor

ZHANG Lei, YANG Xue-min, XIE Jian-jun, DING Tong-li, YAO Jian-zhong, SONG Wen-li, LIN Wei-gang  
(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Haidian District, Beijing 100080, China)

**ABSTRACT:** The effects of coal and limestone addition at different positions on NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from a 30kW scale coal-fired circulating fluidized bed (CFB) were investigated. Both staging combustion and excess air number were studied in this paper. Three coals from western China were applied. The CFB combustor consists of a riser and a downer, which the riser was designed as coal combustor and the downer was used to the circulation of solid material and coal pyrolysis. Two addition port of were adopted for coal or limestone in this study, which was located 20mm above the primary air distributor in the riser and the other was at the upper of the downer. The results show that, without limestone addition Port, coal being injected through the two addition port, reducing first air stoichiometry or excess air number always results in the decrease of NO emissions for the three coals. However, its effects on N<sub>2</sub>O emissions are not uniform. With the increase of excess air number, N<sub>2</sub>O emissions increase, decrease and no obvious variation all can be observed. And the effects of air staging on N<sub>2</sub>O emissions are not obvious. The switch of coal addition port from the riser to the downer, always but not ever, leads to the reduction of NO emissions, but its effect on N<sub>2</sub>O emissions is much smaller. The effects of the first air stoichiometry and excess air number on NO emissions, compared with being added into the riser, will be weaken when coals were added into the downer. One of the three coals was adopted to investigate the influence of limestone on emissions of SO<sub>2</sub> and nitrogen oxides. The results show that SO<sub>2</sub> emissions decrease, NO emissions increase and N<sub>2</sub>O emissions firstly increase slightly and then decrease with the increase of

Ca/S molar ratio. Compared with being added into the riser, the limestone added into the downer can result in a smaller increase of NO emissions. However, the switch of limestone addition port has no significant effect on N<sub>2</sub>O emissions.

**KEY WORDS:** thermal power engineering; coal combustion; circulating fluidized bed; coal addition position; NO; N<sub>2</sub>O

**摘要:** 在 30kW 的循环流化床(CFB)上进行 3 种煤的燃烧实验, 考察了粉煤和脱硫剂加入位置、分级燃烧以及空气过剩系数对 NO<sub>x</sub> 和 N<sub>2</sub>O 排放的影响。所采用的 CFB 燃煤系统由提升管和下行床构成, 提升管主要用于粉煤燃烧, 下行床主要用于固体床料循环和粉煤热解。粉煤或脱硫剂分别自传统的一次空气布风板上方和下行床上部两个位置加入。结果表明, 在不加脱硫剂的条件下, 降低空气过剩系数和一次空气化学计量比均可有效降低 NO 排放, 但对 N<sub>2</sub>O 排放则呈现上升、下降和无明显变化多种趋势。当粉煤加入位置自传统的提升管下部改变到下行床上部时, 减少空气过剩系数或减少一次空气化学计量比可明显降低其中两种煤的 NO 排放, 并可少量降低另一种煤 N<sub>2</sub>O 的排放; 从下行床加入粉煤时, 空气分级和低 O<sub>2</sub> 燃烧对 NO 排放的影响程度有所减弱。最后, 对一种煤进行了脱硫实验, 随 Ca/S 摩尔比的升高, SO<sub>2</sub> 排放显著降低, NO 排放升高, 而 N<sub>2</sub>O 则先上升后下降; 且自下行床加入时, NO 排放更低; CaCO<sub>3</sub> 加入位置变化对 N<sub>2</sub>O 排放无明显影响。

**关键词:** 热能动力工程; 煤燃烧; 循环流化床; 加入位置; NO; N<sub>2</sub>O

## 0 引言

循环流化床(CFB)燃烧技术因其燃料适应范围广、燃烧效率高以及NO<sub>x</sub>和SO<sub>2</sub>排放低等特点, 在以

**基金项目:** 国家自然科学基金重点项目(90210034); 国家自然科学基金项目(50576101); 国家自然科学基金委创新研究群体基金项目(20221603)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (90210034,50576101).

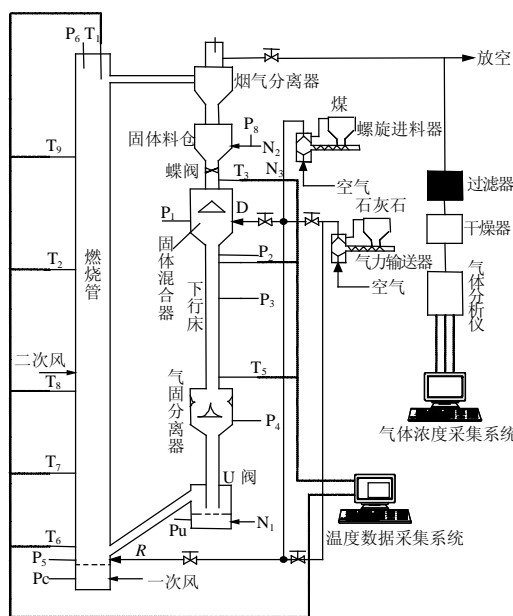
煤炭为主的固体燃料燃烧领域获得广泛应用。然而，CFB 燃煤过程排放较高浓度的 N<sub>2</sub>O，一般为 20~300 mL/m<sup>3</sup>，有时甚至达到 400 mL/m<sup>3</sup>，而传统的煤粉炉 N<sub>2</sub>O 排放为 10 mL/m<sup>3</sup> 以下<sup>[1-2]</sup>。

为有效减少 CFB 燃煤过程 NO<sub>x</sub> 和 N<sub>2</sub>O 排放，国内外学者对 CFB 燃煤过程 NO<sub>x</sub> 和 N<sub>2</sub>O 生成-消失机理进行了广泛研究，但迄今对 CFB 燃烧过程 N 转化机理尚未得到完全共识，特别是关于 N<sub>2</sub>O 排放的研究结果不尽一致<sup>[1,3-7]</sup>。

为了探明 CFB 燃煤中粉煤和脱硫剂加入位置对氮氧化物排放的影响，在特别设计的设置有下行床的 30kW 的 CFB 燃煤装置上，进行了 3 种中国西部煤分别自提升管加入和下行床加入粉煤的 CFB 燃煤实验，以考察粉煤加入位置对燃煤过程 NO 和 N<sub>2</sub>O 排放的影响；并选定其中一种煤和钙基脱硫剂分别由提升管和下行床加入，以考察脱硫剂及其加入位置对 NO 和 N<sub>2</sub>O 排放的影响。

### 1 实验装置与煤种

本文所采用 CFB 燃烧反应装置如图 1 所示<sup>[8]</sup>。该装置总高 12m，所有反应管均由不锈钢制造。该装置主要包括提升管(内径 0.086m，高 6.63m)、下行床(内径 0.039m，高 3m)、加料器、控温仪、烟气成分分析系统和数据采集系统 6 部分。



T 为温度测点；P 为压力测点；N 为空气入口。

图 1 30kW 的燃煤循环流化床装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of applied 30kW circulating fluidized bed combustor

本实验利用 ABB-AO2020 型多组分烟气分析仪在线测量烟气出口的 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、SO<sub>2</sub>、NO 和 N<sub>2</sub>O 浓度值。为便于比较，本文所给出的 NO、N<sub>2</sub>O 和 SO<sub>2</sub> 等气体浓度均换算成烟气中 O<sub>2</sub> 为 6% 时的干烟气值。粉煤或石灰石加入口分别位于提升管分布板上方 20mm 处(简称 R 处)和下行床的气固快速混合器处(简称 D 处)。

3 种煤的工业分析和元素分析如表 1 所示。粉煤在 383K 烘箱中干燥 4h 以上备用。采用粒径为 0.224~0.28mm 的石英砂作为 CFB 的床料，每次实验加入 5kg。

表 1 煤的分析

Tab.1 Chemical analysis of three applied coals

煤种	工业分析(w%) <sub>ad</sub>			元素分析(w%) <sub>ad</sub>				
	V <sub>M</sub>	A	FC <sup>a</sup>	C	H	N	S	O <sup>a</sup>
A	36.2	5.5	58.3	72.4	4.6	1.3	0.5	15.7
B	30.7	18.4	50.9	65.8	4.2	1.2	1.6	8.8
C	26.4	13.1	60.5	73.0	3.7	1.2	0.6	8.4

注：\*为差减值。

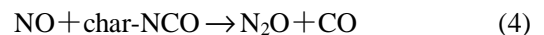
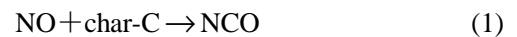
### 2 结果与讨论

#### 2.1 空气过剩系数的影响

##### 2.1.1 空气过剩系数对 NO 的影响

空气过剩系数 I 对 CFB 燃煤过程 NO、N<sub>2</sub>O 排放有重要影响。分别自 R、D 处加入 A、B 和 C 三种煤，提升管的燃烧温度依次为 1140±10K、1127±12K 和 1072±13K，二次空气化学计量比分别固定为 0.22、0.22 和 0.26，改变 I 对 NO 和 N<sub>2</sub>O 排放的影响如图 2 所示。由图 2(a)可知，3 种煤燃烧过程 NO 排放均随 I 升高而增大。

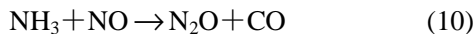
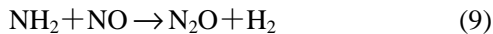
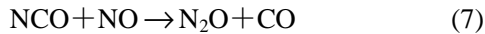
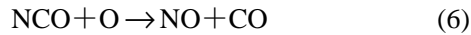
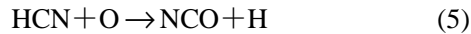
提高 I 导致 NO 排放浓度升高的原因可归纳为：①增加 λ，CFB 燃煤系统气相中 O<sub>2</sub> 浓度升高，强化了半焦和挥发分的燃烧，因此有利于在提升管下部形成更多的 NO<sub>x</sub>；②增加空气总量降低了管内半焦和 CO 浓度，削弱了半焦表面进行的如式(1)~(4)所示半焦还原 NO 的异相反应。



##### 2.1.2 空气过剩系数对 N<sub>2</sub>O 的影响

如图 2(b)所示，I 增大，对煤 A 燃烧过程 N<sub>2</sub>O 排放几乎没有影响；可促使煤 B 燃烧过程 N<sub>2</sub>O 排放略有升高；但导致煤 C 燃烧过程 N<sub>2</sub>O 排放略有降低。一般，CFB 燃煤过程中，N<sub>2</sub>O 排放浓度随 I 增大而

增加<sup>[3,9]</sup>。本研究得到不同于前人结论的原因可归纳为：①均相反应的正贡献： $I$ 增大导致 CFB 系统  $O_2$  量增加，煤 N 的挥发产物如 HCN 和  $NH_i$ ，特别是 HCN，更容易通过如式(5)~(10)所示的均相反应转化为  $N_2O$



②异相反应的负贡献： $O_2$  量增加导致半焦浓度减小，如式(1)~(4)所示的异相反应随之减弱，生成的  $N_2O$  有减少的倾向。一般情况下，生成  $N_2O$  的气相反应起主导作用，导致  $N_2O$  排放随  $I$  升高而上升。但当煤的挥发分较低时，异相反应的作用也可能抵消甚至超过气相反应的作用<sup>[10]</sup>，所以会有  $N_2O$  排放随  $I$  升高而基本不变甚至下降的情况出现。

在 CFB 燃煤中，上述的均相、异相反应都同时发生作用。针对本研究所选用的 3 种煤而言，煤 A、B 的挥发分都较高，分别为 36.2% 和 30.7%，均相反应氧化生成  $N_2O$  的反应起主要作用，所以  $N_2O$  随  $I$  升高而不变或略有升高；煤 C 的挥发分较低，仅为 26.4%，而且固定碳较高，达到 60.5%，这有利于异相反应发挥作用，结果导致  $N_2O$  随  $I$  升高而降低。

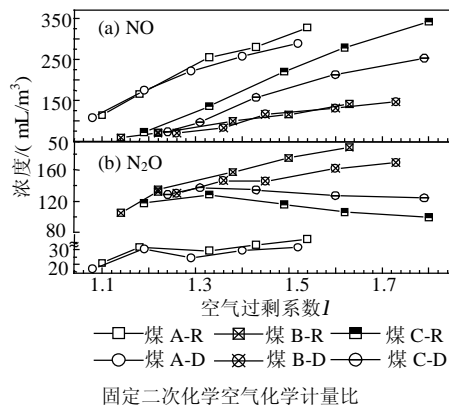


图 2 分别自 R 和 D 位置加入 3 种粉煤时，空气过剩系数对 CFB 燃煤 NO 和  $N_2O$  排放的影响

Fig. 2 Effect of excess air number on NO and  $N_2O$  emissions in CFB during combustion of 3 applied coals added through R and D position

2.1.3 粉煤加入位置对改变空气过剩系数条件下 NO 和  $N_2O$  排放的影响

由图 2(a)可知，自 R 处加入粉煤进行 CFB 燃烧排放的 NO 一般比自 D 处加入的要略高；随  $I$  升高，

这一倾向变得更为明显。这可解释为：煤粉加入下行床后，经过热解气化，产生的半焦和释放的挥发分产物通过 U 阀才进入提升管下部，低  $O_2$  热解段形成的挥发分和半焦更容易在提升管较低部位燃烧生成 NO；并且，下行床和 U 阀构成的低  $O_2$  热解段促使煤热解生成更多的 CO 和半焦<sup>[11]</sup>，这也有利于半焦对 NO 的还原和 CO 对 NO 在半焦表面的还原。但这也和煤种密切相关，煤种 A 和 B 的现象不如煤种 C 的现象明显。

对煤 C，分别从 R 处和 D 处加入，随  $I$  升高，NO 排放区别较大的原因可归纳为：随  $I$  升高，二次空气风口以下区间的  $O_2$  浓度逐渐升高，煤热解的比例下降，整个提升管内的半焦、CO 以及 H 自由基等浓度下降。当从 D 处加煤时，由于下行床和 U 阀形成的低  $O_2$  热解段的作用，相当于提前进行了一次空气分级燃烧，部分抵消了一次空气量升高的影响，所以与从 R 处加煤相比，NO 升高的要平缓一些。

由图 2(b)也可以看出，分别由 R 和 D 加入 3 种煤，煤 A 在两处加入的  $N_2O$  排放无明显区别；煤 B 在 R 处  $N_2O$  排放较高；煤 C 在 D 处排放较高。但值得注意的是，煤 B 和煤 C 在两处加料位置加入后， $N_2O$  排放的区别都随  $I$  升高而更为显著；煤 A 无明显变化。而煤 B 和 C 的灰分都较高，煤 A 灰分较低<sup>[12]</sup>，所以灰分可能是造成该现象的重要原因。

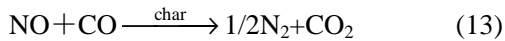
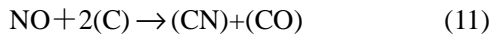
## 2.2 分级燃烧的影响

### 2.2.1 分级燃烧对 NO 的影响

本实验中，提升管的粉煤燃烧温度分别为  $1140 \pm 10K$ 、 $1127 \pm 12K$  和  $1072 \pm 13K$ ， $I$  分别保持为 1.03、1.03、 $1.21 \pm 0.02$ ，下行床温度为  $1023K \pm 10K$ 。在该条件下，分级燃烧对 NO 和  $N_2O$  排放的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出，NO 排放均随一次风化学计量比增加而呈不同程度的增加；但空气分级对  $N_2O$  排放无明显影响。

增强空气分级使得 3 种煤的 NO 排放降低的主要原因可归纳为：分级燃烧使得炉内温度较为均匀，有利于降低 NO 排放；减少一次空气量使一次风口和二次风口间的缺  $O_2$  区域扩大，气体和固体物料在二次空气风口以下区间的停留时间增加，这将减少该区间煤粉的燃烧比例，提高粉煤的热解比例，使得该区间易形成一定的还原气氛，因此不利于 NO 的生成；该区间的缺  $O_2$  气氛有利于生成较多半焦和 CO，这将促使 NO 采用如式(11)和式(13)所示的反应被还原为  $N_2$ 。





### 2.2.2 分级燃烧对 N<sub>2</sub>O 的影响

由图 3(b)可看出, 分级燃烧对 N<sub>2</sub>O 的影响比较复杂, 即: 分级燃烧对煤 A、B 的 N<sub>2</sub>O 排放影响较小, 甚至无明显变化; 但对煤 C 而言, 减少一次空气化学计量比可导致 N<sub>2</sub>O 排放的增加; 加煤口位置变化对 3 种煤的 N<sub>2</sub>O 排放影响均较小, 但与从 R 处加煤相比, 在 D 处加煤, 煤 A、C 排放的 N<sub>2</sub>O 有增高的倾向。

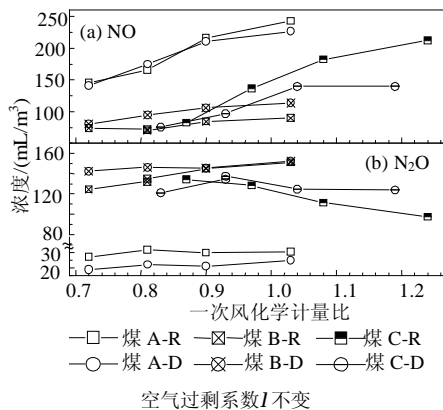


图 3 分别自 R 和 D 位置加入 3 种粉煤时, 一次风化学计量比对 CFB 燃煤 NO 和 N<sub>2</sub>O 排放的影响

Fig. 3 Effect of first stage stoichiometry on NO and N<sub>2</sub>O emissions in CFB during the combustion of 3 applied coals added through R and D position

前节已述及, 在  $I$  一定的条件下, 增强空气分级可促进提升管下部半焦和热解气的生成, 因此可强化 N<sub>2</sub>O 的均相和异相的分解反应; 但由于减少一次空气化学计量比同时有利于在提升管下部产生更多 N<sub>2</sub>O 生成的前驱物, 如 HCN。因此, CFB 分级燃烧对 N<sub>2</sub>O 生成和还原(即减少)均有贡献的综合作用可解释图 3(b)所示的分级燃烧操作对 3 种煤的 N<sub>2</sub>O 排放无明显影响的结果。

### 2.2.3 粉煤加入位置对分级燃烧操作条件下 NO 和 N<sub>2</sub>O 排放的影响

由图 3(a)和(b)可以看出, 分别自 D 和 R 处加入粉煤 A 和 B 时, 对 CFB 燃煤过程的 NO 和 N<sub>2</sub>O 排放浓度均无明显影响; 但对煤 C 而言, 与自 D 处加入粉煤相比较, 自 R 处加入粉煤排放的 NO 明显较高, 但 N<sub>2</sub>O 排放较低。

从 D 处加煤, 粉煤首先进入低氧燃烧环境, 不利于生成 HCN, 这有助于减少 NO 排放; 由于粉煤自 D 处加入后, 煤粉在 CFB 燃煤系统的停留时间

将延长, 这不仅有利于挥发分在下行床的释放, 而且有利于挥发分经返料 U 阀在提升管中还原 NO。但是, 自 D 处加入粉煤造成的相对独立的热解过程也可促使更多粉煤在下行床释放更多的 HCN 和 NH<sub>3</sub>, 从而导致 NO 和 N<sub>2</sub>O 排放升高。另外, 一般挥发分的燃尽时间为 300~400ms, 而半焦为 1s 以上。自 D 处加入粉煤时, 进入提升管下部的为已经部分热解而产生的半焦和挥发分; 在一次空气的氧化作用下, 半焦和挥发分间的异相反应必然减弱。在本研究条件下, D 处的温度(1023±10K)明显低于提升管的温度且由于用于输送粉煤的空气量也远小于一次空气量, 所以 D 处 O<sub>2</sub> 浓度远较 R 处低, 有利于生成活性较高的半焦。同时, 在本实验中采用的 3 种粉煤区别较大, 导致在本实验中粉煤加入位置对 NO 和 N<sub>2</sub>O 排放影响不尽一致。

对煤 C 而言, 自 R 处加入粉煤排放的 NO 要比自 D 处加入时排放要高, 但 N<sub>2</sub>O 排放较低; 而且随一次风化学计量比升高, 两者的区别更加明显。从 R 处加入粉煤时, 当一次风化学计量比升高时, 提升管下部产生的低 O<sub>2</sub> 燃烧区域逐渐减小; 而当从 D 处加入粉煤时, 粉煤在下行床处于低 O<sub>2</sub> 热解气化区, 进入提升管的半焦和热解气体在一次空气的作用下燃烧, 分级燃烧操作只是进一步使低 O<sub>2</sub> 燃烧区域扩大。因此, 从 D 处加入粉煤时, 分级燃烧对 NO 和 N<sub>2</sub>O 排放的影响将弱化。从 D 处加入时比从 R 处加入煤粉的热解时间更长, 促使更多的挥发性 N 释放, 并最终在提升管内生成较多 N<sub>2</sub>O。

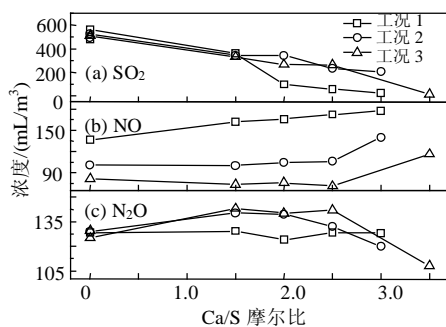
## 2.3 脱硫剂的影响

### 2.3.1 脱硫剂对 SO<sub>2</sub> 排放的影响

本研究中, 煤 C 和石灰石分别自 R 或 D 加入 CFB, 提升管燃烧温度为 1072±13K, 下行床温度为 1023K±10K, 空气过剩系数保持为 1.19, 其中二次空气化学计量比保持为 0.26。在该条件下, 分别考察了粉煤和石灰石同时由 R 处加入(工况 1), 粉煤由 D 处加入、脱硫剂由 R 处加入(工况 2), 粉煤和脱硫剂同时由 D 处加入(工况 3)等 3 种工况的 Ca/S 摩尔比与煤 C 的 SO<sub>2</sub>, NO 和 N<sub>2</sub>O 排放的关系, 结果由如图 4 给出。

如图 4(a)所示工况 1, 随 Ca/S 摩尔比升高, SO<sub>2</sub> 排放降低最快。在 Ca/S 摩尔比分别由 0 增加到 3.0 时, 工况 1 的 SO<sub>2</sub> 自 480 mL/m<sup>3</sup> 降至 24 mL/m<sup>3</sup>; 工况 2 的 SO<sub>2</sub> 自 495 mL/m<sup>3</sup> 降至 204 mL/m<sup>3</sup>; 当 Ca/S 摩尔比由 0 增加到 3.5 时, 工况 3 的 SO<sub>2</sub> 自 514 mL/m<sup>3</sup>

降至  $12 \text{ mL/m}^3$ 。分别自 R 处和 D 处加入粉煤, 主要有 3 点区别: ①R 处温度(1072K)较 D 处温度(1023K)高; ②R 处  $\text{O}_2$  浓度较高; ③R 处返混较强。较高温度和高  $\text{O}_2$  浓度的环境, 更有利于煤 C 中 S 以  $\text{SO}_2$  形式自半焦中释放; 返混较强不仅使得传热速率较大, 有利于生成孔隙率较高的  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  颗粒; 而且自 R 处加入石灰石时, 较强返混使得  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  颗粒与  $\text{SO}_2$  迅速接触反应, 减少了所生成的  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  颗粒孔隙被粉尘堵塞的可能, 使得  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  颗粒保持较高活性。以上的综合作用使得工况 1 在较低 Ca/S 下, 最有利于脱除  $\text{SO}_2$ 。



空气过剩系数和一次空气化学计量比均保持不变

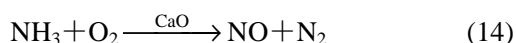
图 4 自 R 或 D 位置分别加入粉煤 C 和石灰石时, Ca/S 摩尔比对 CFB 燃煤 C 时  $\text{SO}_2$ 、NO 和  $\text{N}_2\text{O}$  排放的影响  
Fig. 4 Effect of Ca/S molar ratio on  $\text{SO}_2$ , NO and  $\text{N}_2\text{O}$  emissions in CFB with coal C and limestone respectively added through R and D position

### 2.3.2 脱硫剂对 NO 排放的影响

钙基脱硫剂不仅可减少 CFB 燃煤的  $\text{SO}_2$  排放, 而且对 NO 和  $\text{N}_2\text{O}$  排放带来明显影响<sup>[13-15]</sup>。Ca/S 摩尔比对煤 C 的 CFB 燃烧过程 NO 和  $\text{N}_2\text{O}$  排放的影响如图 4(b)和图 4(c)所示, 随 Ca/S 摩尔比的升高,  $\text{SO}_2$  排放降低, NO 排放升高, 而  $\text{N}_2\text{O}$  则先上升后下降或无明显变化。

加入钙基脱硫剂引起 CFB 燃烧过程 NO 排放升高主要是由  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  颗粒浓度升高和炉内  $\text{SO}_2$  浓度降低造成。具体可归纳为:

(1) CFB 燃煤过程中, 除了作为循环物料的固体颗粒(如石英砂)、灰份和半焦外,  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  表面发生的异相反应也会影响  $\text{NO}_x$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的生成。CaO 对  $\text{NH}_3$  生成  $\text{NO}_x$  和  $\text{N}_2$  均有明显催化作用<sup>[16]</sup>, 即

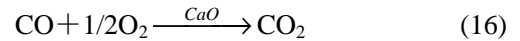


(2) CaO 对 CO 还原  $\text{NO}_x$  有显著催化作用<sup>[17-19]</sup>, 即

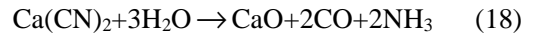


(3) CaO 同时对如式(16)所示的 CO 氧化为

$\text{CO}_2$  的反应有明显催化作用<sup>[13]</sup>, 因此由于 CO 的减少, CaO 对式(15)所示的 NO 还原起着间接作用, 使 NO 排放增加。



(4) CaO 对 HCN 通过如式(17)和式(18)所示的  $\text{NH}_3$  生成反应有催化作用, 进而生成的  $\text{NH}_3$  通过如式(19)所示反应生成 NO;



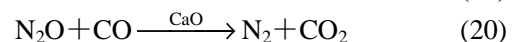
(5) 在某些床料表面,  $\text{SO}_2$  可阻止  $\text{NH}_3$  氧化生成 NO 的反应<sup>[13]</sup>。CaO 脱除  $\text{SO}_2$  使得上述效应减弱, 有利于 NO 生成<sup>[15]</sup>。

本实验中所用煤 C 挥发分较高, 如式(14)所示挥发分中  $\text{NH}_3$  的氧化处于主导地位, 因此 CFB 燃煤过程中加入钙基脱硫剂将促使  $\text{NO}_x$  排放升高。

### 2.3.3 脱硫剂对 $\text{N}_2\text{O}$ 排放的影响

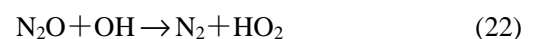
由图 4(c)可知, 钙基脱硫剂对煤 C 在 CFB 燃烧过程  $\text{N}_2\text{O}$  排放的影响较复杂。在工况 1 时, 随 Ca/S 摩尔比升高  $\text{N}_2\text{O}$  排放几乎保持不变; 而在工况 2 和工况 3 时, 随 Ca/S 摩尔比升高  $\text{N}_2\text{O}$  排放先上升后下降, 而且在 Ca/S 摩尔比大于 2.5 后,  $\text{N}_2\text{O}$  的排放比不加  $\text{CaCO}_3$  时更低。与脱硫剂对 NO 排放的影响类似, 钙基脱硫剂引起  $\text{N}_2\text{O}$  排放变化的原因可从  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  的催化作用和  $\text{SO}_2$  排放浓度降低涉及的  $\text{N}_2\text{O}$  生成和分解反应两个方面分析。钙基脱硫剂对  $\text{N}_2\text{O}$  产生作用的途径主要有:

(1) CaO 对减少  $\text{N}_2\text{O}$  排放的作用主要表现为对  $\text{N}_2\text{O}$  的直接分解和由 CO 参与的间接分解的催化作用, 即



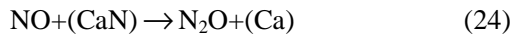
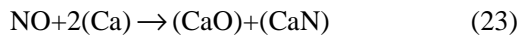
这两个催化还原反应是主导钙基脱硫剂降低  $\text{N}_2\text{O}$  排放的决定性反应<sup>[3, 20, 21]</sup>。

(2) 钙基脱硫剂脱除  $\text{SO}_2$  也有助于  $\text{N}_2\text{O}$  的还原, 因为  $\text{SO}_2$  浓度的降低有利于提高气相中自由基浓度, 从而有利于 H 和 OH 自由基分解  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[13]</sup>, 即



(3) 生成  $\text{N}_2\text{O}$  最重要的反应为气相中如式(4)和式(7)所示的反应, 而在 CaO 存在的情况下, HCN 更易在 CaO 表面发生氧化反应(如式(17)), 该反应极为迅速而且生成  $\text{N}_2\text{O}$  的选择性较低, 这有利于抑制  $\text{N}_2\text{O}$  排放。

(4) NO 在 CaO 表面还可以通过如式(23)和式(24)所示反应转化生成 N<sub>2</sub>O。



(5) CaO 同时对如式(21)所示的 CO 氧化为 CO<sub>2</sub> 的反应有明显催化作用<sup>[13]</sup>, 因此由于 CO 的减少, CaO 对式(25)所示的 N<sub>2</sub>O 还原起着间接作用, 从而对 N<sub>2</sub>O 排放的增加起一定作用。

大部分研究者认为<sup>[13, 22-23]</sup>, 添加钙基脱硫剂有助于减少 CFB 燃煤过程 N<sub>2</sub>O 的排放。本研究中, 在 Ca/S 摩尔比较低时, N<sub>2</sub>O 排放略有升高, 可能是由于 CaO/CaCO<sub>3</sub> 颗粒催化了 HCN 和 NH<sub>3</sub> 生成 N<sub>2</sub>O 的反应; 在 Ca/S 摩尔比较高时, 有足够的 CaO/CaCO<sub>3</sub> 通过上述途径分解还原 N<sub>2</sub>O, 便使 N<sub>2</sub>O 排放降低。

#### 2.3.4 粉煤和脱硫剂加入位置对改变 Ca/S 条件下 NO 和 N<sub>2</sub>O 排放的影响

对煤 C 而言, 如图 4(b)和图 4(c)所示, 在上述 3 种工况下, 当 Ca/S 摩尔比一定时, 工况 1 的 NO 排放最高, 工况 2 的 NO 排放次之, 工况 3 的 NO 排放最低; 在 Ca/S 摩尔比小于 2.5 时, 工况 2、3 的 N<sub>2</sub>O 排放明显较工况 1 高, Ca/S 摩尔比大于 2.5 时, 3 种工况的 N<sub>2</sub>O 排放无明显区别。

由图 4(b)可知, 3 种工况相比, 工况 1 的 NO 排放最高。这主要是由加煤口位置改变引起, 原因在 3.1.3 节和 3.2.3 节已经述及。工况 3 的粉煤由 D 处加入, 石灰石由 D 处加入时, NO 排放较低, 其原因与 3.3.1 节中工况 1 下 SO<sub>2</sub> 排放较低类似。工况 3 和工况 2 比较, R 处温度较低, 返混较强, 有利于生成孔隙率较高的 CaO/CaCO<sub>3</sub> 颗粒, 促进了生成 NO 的反应。相反, 自 D 处加入 CaCO<sub>3</sub> 时, 不利于生成 NO, 因此工况 3 时 NO 排放最低。

如图 4(c)所示, 石灰石加入位置的不同对 N<sub>2</sub>O 排放无明显影响。这可解释为: 在提升管下部, 固体床料和还原性气体的浓度都较高, 它们都有利于分解 N<sub>2</sub>O, 所以在提升管下部形成的 N<sub>2</sub>O 大部分都将被分解, 从而导致在提升管下部形成的 N<sub>2</sub>O 对最终 N<sub>2</sub>O 排放影响较小; 在提升管上部, 固体床料浓度较低, 而且通常为氧化气氛, 所以在提升管上部形成的 N<sub>2</sub>O 决定了最终 N<sub>2</sub>O 的排放。无论由 R 处或 D 处加入石灰石, 在到达提升管上部前, 石灰石颗粒已经历较长反应时间, 所以, 当 CaO/CaCO<sub>3</sub> 颗粒到达提升管上部时, 加入位置所引起的

CaO/CaCO<sub>3</sub> 颗粒反应性的差别已经很小, 因此工况 2 和工况 3 的 N<sub>2</sub>O 排放无明显区别。

### 3 结论

(1) 增加空气过剩系数可导致 NO 排放增加, 但从下行床上部加煤时, 改变空气过剩系数对 NO 排放的增加趋势将减弱。

(2) 在空气过剩系数一定的条件下, 较低的一次风化学计量比可有效降低 CFB 燃煤过程 NO 排放, 但对 N<sub>2</sub>O 排放影响不大。自下行床上部加煤时, 改变一次风化学计量比对 NO 排放的影响较小。

(3) 加煤口位置对 NO<sub>x</sub> 和 N<sub>2</sub>O 排放的影响不仅与一次风化学计量比和空气过剩系数有关, 而且与煤种特性有密切关系, 自下行床上部加入粉煤比在提升管下部加入粉煤 NO 排放略低, N<sub>2</sub>O 排放略高。

(4) 分别自提升管和下行床加入石灰石时, 随 Ca/S 摩尔比升高, SO<sub>2</sub> 排放下降, NO 排放均升高, N<sub>2</sub>O 排放先上升后下降或无明显变化。

(5) 石灰石加入位置变化对 CFB 燃煤脱硫效率无明显影响; 但与自提升管加入相比, 自下行管加入石灰石时, NO 排放较低, 而 N<sub>2</sub>O 排放无明显区别。

#### 致 谢

对参加部分实验的邹献武和范垂钢两位博士研究生以及张永硕硕士研究生表示感谢。

#### 参考文献

- [1] Armesto L, Boerrigter H, Bahillo A, et al. N<sub>2</sub>O emissions from fluidised bed combustion. the effect of fuel characteristics and operating conditions[J]. Fuel, 2003, 82(15-17): 1845-1850.
- [2] Bonn B, Pelz G, Baumann H. Formation and decomposition of N<sub>2</sub>O in fluidized Bed Boilers [J]. Fuel, 1995, 74(2): 165-171.
- [3] De Diego L F, Londono C A, Wang X S, et al. Influence of operating parameters on NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O axial profiles in a circulating fluidized bed combustor [J]. Fuel, 1996, 75(8): 971-978.
- [4] Fenimore C. Studies of fuel-nitrogen in rich flame gases[C]. 17<sup>th</sup> International Symposium on Combustion, Leed England, 1979,661-670.
- [5] Muzio L J, Quartucy G C. Implementing NO<sub>x</sub> control: research to application [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1997, 23(3): 233-266.
- [6] 吕清刚, 雍玉梅, 那永洁, 等. 循环流化床燃煤锅炉的 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 排放的试验和数值计算[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(1): 142-146.
- Lü Qinggang, Yong Yumei, Na Yongjie, et al. Influence of coal on SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions of circulating fluidized bed combustion [J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(1): 142-146(in Chinese).



- [7] 王文选, 王凤君, 韩松, 等. 循环流化床中石油焦与煤混合燃烧  $N_2O$  排放特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(7): 236-240.  
Wang Wenxuan, Wang Fengjun, Han Song, et al. A research on  $N_2O$  emission of petroleum coke combustion blending with coal in CFB[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(7): 236-240(in Chinese).
- [8] 谢建军, 杨学民, 张磊, 等. 循环流化床燃煤过程  $NO$ 、 $N_2O$  和  $SO_2$  的排放行为研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(2): 150-159.  
Xie Jianjun, Yang Xuemin, Zhang Lei, et al. Emissions of  $NO$ ,  $N_2O$  and  $SO_2$  during coal combustion in a circulating fluidized bed combustor[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(2): 150-159(in Chinese).
- [9] 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.
- [10] 方立军, 高正阳, 阎维平, 等. 低挥发分煤燃烧  $NO_x$  排放特性的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(8): 211-214.  
Fang Lijun, Gao Zhengyang, Yan Weiping, et al. Experimental study on performance of  $NO_x$  emission for low volatilization coals [J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(8): 211-214(in Chinese).
- [11] 刘辉, 吴少华, 孙锐, 等. 快速热解褐煤焦的比表面积及孔隙结构 [J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(12): 86-90.  
Liu Hui, Wu Shaohua, Sun Rui, et al. Specific area and pore structure of lignite char under the condition of fast pyrolysis[J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(12): 86-90(in Chinese).
- [12] 刘银河, 刘艳华, 车得福, 等. 煤中灰分和钠添加剂对煤燃烧中氮释放的影响[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(4): 136-141.  
Liu Yinhe, Liu Yanhua, Che Defu, et al. Effects of minerals and sodium addition on nitrogen, release during coal combustion [J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(4): 136-141(in Chinese).
- [13] Dam-Johansen K, Amand L-E, Leckner B. Influence of  $SO_2$  on the  $NO/N_2O$  chemistry in fluidized bed combustion: 2. Interpretation of full-scale observations based on laboratory experiments[J]. Fuel, 1993, 72(4): 565-571.
- [14] Lyngfelt A, Leckner B.  $SO_2$  capture and  $N_2O$  reduction in a circulating fluidized-bed boiler: Influence of temperature and air staging [J]. Fuel, 1993, 72(11): 1553-1561.
- [15] Lin W, Interactions between  $SO_2$  and  $NO_x$  emissions in fluidized bed combustion of coal[D]. Netherlands: Delft University of Technology, 1994.
- [16] 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.
- [17] Hansen P F B, Dam-Johansen K, Johnsson J E, et al. Catalytic reduction of  $NO$  and  $N_2O$  on limestone during sulfur capture under fluidized bed combustion conditions[J]. Chemical Engineering Science, 1992, 47(9-11): 2419-2424.
- [18] Hayhurst A N, Lawrence a D. The effect of solid  $CaO$  on the Production of  $NO_x$  and  $N_2O$  in fluidized bed combustors: Studies using pyridine as a prototypical nitrogenous fuel [J]. Combustion and Flame, 1996, 105(4): 511-527.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Wojtowicz M A, Pels J R, Moulijn J A. Combustion of coal as a source of  $N_2O$  emission [J]. Fuel Processing Technology, 1993, 34(1): 1-71.
- [22] 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.
- [23] Shimizu T, Tachiyama Y, Kuroda A, et al. Effect of  $SO_2$  removal by limestone on  $NO_x$  and  $N_2O$  emissions from a bubbling fluidized-bed combustor [J]. Fuel, 1992, 71(7): 841-844.

收稿日期: 2006-05-21。

作者简介:

张磊(1981—), 男, 湖北襄樊人, 中国科学院研究生院硕士研究生, 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(1965—), 男, 从事钢铁冶金和能源转化领域的研究工作, yangxm71@home.ipe.ac.cn

(编辑 贾瑞君)