

文章编号: 0253-9993(2007)11-1191-05

天然气/液化气先进再燃脱硝特性研究

高攀¹, 路春美¹, 韩奎华¹, 甄天雷¹, 丁立新²

(1. 山东大学能源与动力工程学院, 山东 济南 250061; 2. 山东电力研究院热能研究所, 山东 济南 250002)

摘要: 利用自行研制的可燃气体再燃脱硝实验台, 在先进再燃脱硝的典型影响因素条件下比较了两种再燃燃料的脱硝特性。实验燃料先进再燃脱硝时均存在最佳过量空气系数、最佳 NH_3/NO 摩尔比; 1 050, 1 150 °C 时脱硝效率随再燃气/ NO 摩尔比增加而提高, 而 1 200 °C 时脱硝效率随天然气/ NO 比增加先升高后降低, 实验最佳天然气/ NO 比为 3.63; 天然气/液化气先进再燃时再燃区最佳温度分别为 1 250 °C 与 1 050 °C, 再燃区温度高于 1 150 °C 时选择天然气为再燃燃料, 反之选择液化气; 从停留时间上考虑应优先选择天然气作为再燃燃料。

关键词: 先进再燃; 脱硝效率; 影响因素

中图分类号: TQ517.5 **文献标识码:** A

NO reduction performance of natural gas and petroleum gas advanced reburning

GAO Pan¹, LU Chun-mei¹, HAN Kui-hua¹, ZHEN Tian-lei¹, DING Li-xin²

(1. School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. Thermal Energy Engineering Department, Shandong Electric Power Research Institute, Jinan 250002, China)

Abstract: NO removal characteristics of natural gas and petroleum gas were studied and compared under the typical conditions of advanced reburning. There exists an optimum reburn stoichiometric (SR) value and best NH_3/NO of reburn zone for both of two fuels. NO removal efficiency increases quickly with enhancement of molar ratio of gas to NO at 1 050 °C and 1 150 °C, but it increases in the beginning and then decreases at 1 200 °C when the reburn fuel is natural gas. The optimum ratio of natural gas/ NO is 3.63. The best reburn temperatures are about 1 250 °C and 1 050 °C for natural gas and petroleum gas respectively. Alternative reburn fuel will be natural gas if the reburn temperature is above 1 150 °C, otherwise petroleum gas. Considers the resident time, natural gas should be the reburn fuel.

Key words: advanced reburning; NO removal efficiency; influence parameters

早在 1973 年 Wendt 等人就提出“再燃”的概念, 但直到 1983 年日本三菱公司才将再燃技术应用于实际锅炉并获得了 50% 的脱硝效率, 这一脱硝方法才得以确立并逐渐在世界范围内得到推广。多年来, 众多研究者围绕再燃脱硝的燃料选择、最佳运行工况、脱硝机理进行了大量研究, 目前已确立比较典型的做法是将 85% ~ 90% 燃料投入主燃区, 在过量空气系数 $S_{R1} > 1$ 条件下富氧燃烧, 并伴随着大量 NO_x 的形成, 在再燃区投入 10% ~ 15% 的再燃燃料; 在 $S_{R2} < 1$ 的条件下贫氧燃烧形成大量碳氢等还原性物质, 将

收稿日期: 2007-01-16 责任编辑: 柳玉柏

基金项目: 山东省自然科学基金重点资助项目 (Z2006F04); 山东省环境保护重点科技项目 (2006046)

作者简介: 高攀 (1979-), 男, 山西垣曲人, 博士研究生。Tel: 0531-88392264, E-mail: style_gp@mail.sdu.edu.cn

主燃烧区燃烧形成的 NO_x 还原成 N_2 , 同时还可抑制新的 NO_x 生成, 最后送入燃烬区以进一步燃烬燃料。

再燃脱硝的实际应用表明脱硝效率基本在 75% 以下, 为满足日益严格的环境标准要求, 20 世纪 90 年代后期, 国外研究者在再燃技术的基础上开发了更有效的先进再燃技术, 它是再燃技术与氮催化射入技术的结合, 将氨或尿素作为氮催化剂加入到再燃区尾部, 可进一步还原 NO_x ^[1,2]. 先进再燃脱硝是控制燃煤电站 NO_x 排放的新技术, 国外目前已有商业示范, 而国内还鲜有研究报道. 本文系统地研究了天然气、液化气用于先进再燃时的脱硝特性, 以期为我国先进再燃技术的工业应用提供指导和借鉴。

1 实验系统与研究方法

实验装置采用自行设计的气体再燃脱硝实验台 (图 1). 预热炉及反应炉均采用硅碳管作为电加热元件, 功率均为 5 kW. 由可控硅温度自动控制仪控制反应温度, 可在室温至 1 500 °C 范围内调节. 为避免催化及吸附作用对实验的影响, 采用刚玉管为反应器. 实验所需各种气体均由高压气瓶提供, 采用济南市民用石油液化气, 天然气按甲烷、乙烷 10:1 配置, 液化气及主燃区烟气组分见表 1. NO 气、主燃区烟气、天然气/液化气经过混合稳压后进入预热炉, 随后与 NH_3 气以及经过预热的空气共同进入反应段, 通过控制温度以及各气体的流量实现各个反应工况. 反应后的气体经过冷却, 一部分经过高锰酸钾、氢氧化钠溶液瓶处理后排出室外, 另一部分进入 FSI 烟气分析仪 (精度为 1×10^{-6}) 进行在线测量。

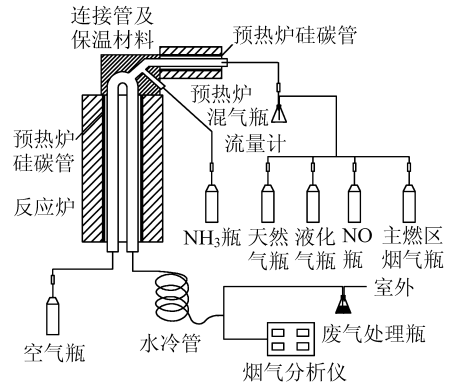


图 1 先进再燃实验系统

Fig. 1 Advanced reburning experiment system

表 1 液化气及主燃区烟气组分

Table 1 Composition of the petroleum gas and primary burn gas tested

液化气组分/%					主燃区烟气组分/%				
φ (C_3H_6)	φ (C_4H_{10})	φ (C_4H_8)	φ (N_2)	φ (O_2)	φ (CO_2)	φ (N_2)	φ (O_2)	φ (CO)	φ (SO_2)
15.050	41.320	40.180	2.709	0.741	17.000	81.000	0.582	1.355	0.063

2 实验结果及分析

2.1 再燃区温度对脱硝效率的影响

温度是影响先进再燃脱硝效率的重要因素, 向再燃区投入相同热值的天然气、液化气, 脱硝效率随温度变化规律如图 2 所示. 温度对化学反应速率的影响可以根据质量定律和 Arrhenius 定律来描述:

$$w = k^+ \prod_i C_i^{\gamma_i} - k^- \prod_j C_j^{\gamma_j},$$

$$k = AT^n \exp(-E/RT).$$

化学反应速率 w 与反应物浓度 C 呈指数关系增加, 与化学反应速率常数 k 成正比, 而 k 随温度 T 呈指数关系增加. 因此, 提高反应温度可以明显提高化学反应速率^[3]. 较高的温度水平对于可逆脱硝反应的正、逆反应速率都有利, 不同再燃燃料受温度影响, 其脱硝率变化有所不同. 当实验燃料为天然气, 温度由 1 000 °C 增到 1 250 °C 时, 脱硝效率急速升高, 1 250 °C 时最高脱硝效率接近 100%, 说明提高温度更有利于脱硝反应正方向进行. 由于 1 300 °C 是热力型 NO_x 生成的转折点, 所以实验条件下天然气先进再燃时最

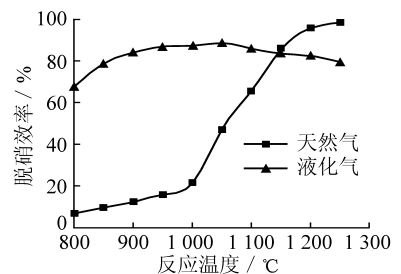


图 2 再燃区温度对脱硝效率的影响

Fig. 2 Effect of reburn temperature on NO removal

佳再燃区温度为 1 250 ℃. 向再燃区加入液化气时, 在 800 ~ 1 050 ℃ 温度范围内, 脱硝效率随再燃区温度提高而增大, 但在 1 050 ℃ 之后继续提高温度, 脱硝效率呈逐渐下降趋势, 可见低于 1 050 ℃ 时, 提高温度有利于脱硝反应向正方向进行, 而高于 1 050 ℃ 后逆反应的速率提高的更快, 造成脱硝效率逐渐下降, 因此液化气的最佳再燃温度为 1 050 ℃. 在 800 ~ 1 000 ℃ 条件下, 天然气为再燃燃料时 NO 还原率很低, 脱硝效率随温度增加变化较小, 此时液化气先进再燃的脱硝效率却很高, 比天然气高出 60% 左右, 这是因为液化气含有大量不饱和烃, 化学键键能较低, 容易破裂, 比天然气更容易形成还原性中间物质. 由图 2 可知, 在 1 150 ℃ 时两种燃料脱硝效率相同, 因此若再燃区温度相对稳定且高于 1 150 ℃, 先进再燃燃料应选择天然气, 若再燃区温度低于 1 150 ℃ 或者温度不够稳定时, 为保证高效脱硝, 应选择液化气作为先进再燃燃料.

2.2 再燃气体/NO 摩尔比对脱硝效率的影响

在 1 050, 1 150 及 1 200 ℃ 时, 向再燃区投入相同热值的再燃燃料, 天然气、液化气先进再燃区脱硝效率随再燃气体/NO 摩尔比的变化规律如图 3 所示. 向再燃区加入碳氢燃料, 增加了还原性中间碳氢物质浓度, 促使可逆脱硝反应向正方向进行, 有利于提高脱硝效率. 在 1 050 ℃ 和 1 150 ℃ 时, 两种再燃燃料的脱硝效率均随再燃气体/NO 摩尔比增大而提高. 但在 1 200 ℃ 时脱硝效率随天然气/NO 摩尔比增加呈现先升高后降低的趋势, 表明 1 200 ℃ 时投入再燃区的天然气量存在最佳值. 由图 3 (a) 可知, 在天然气/NO 摩尔比为 3.63 时得到最高脱硝效率, 沈伯雄^[4]、钟北京^[5]等人的数值模拟实验也发现了类似的规律, 但对这一现象目前尚无明确解释. 实验中发现随着天然气再燃量的增加, 尾气中检测到的 CO 浓度不断升高, 推测 1 200 ℃ 时, 加入过量天然气会促进 CH₄ 的热裂解反应, 生成对脱硝无明显作用的 H₂, CO 等气体, 减弱了还原性羟基的浓度, 降低了 NO 的还原率并导致其变化规律存在峰值. 图 3 (b) 研究了脱硝效率随液化气/NO 摩尔比的变化规律, 随着液化气/NO 比的增加, 脱硝效率不断升高, 不同于天然气的是在 1 050 ℃ 时的脱硝效率明显高于相应条件下 1 150 ℃ 以及 1 200 ℃ 时的脱硝效率, 说明 1 050 ℃ 更有利于液化气再燃生成还原性物质. 另外, 无论再燃燃料是天然气还是液化气, 再燃比较小时, 不同温度条件下的脱硝效率差异较大, 此时再燃温度对脱硝效率的影响占据了主导地位, 但随着天然气/NO 摩尔比的逐渐增大, 这种差异逐渐变小, 温度的影响不再显著, 可见较大的再燃比弥补了不同温度影响所带来的脱硝效率的差异.

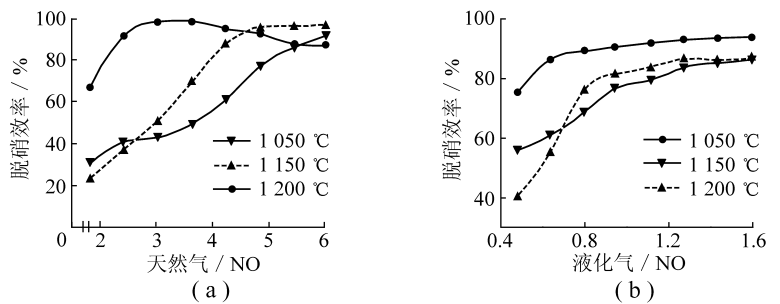


图 3 增加再燃气/NO 比对脱硝效率的影响

Fig. 3 Effect of increasing the reburning gas/NO on NO removal

由图 3 (a) 可知, 在天然气/NO 摩尔比为 3.63 时得到最高脱硝效率, 沈伯雄^[4]、钟北京^[5]等人的数值模拟实验也发现了类似的规律, 但对这一现象目前尚无明确解释. 实验中发现随着天然气再燃量的增加, 尾气中检测到的 CO 浓度不断升高, 推测 1 200 ℃ 时, 加入过量天然气会促进 CH₄ 的热裂解反应, 生成对脱硝无明显作用的 H₂, CO 等气体, 减弱了还原性羟基的浓度, 降低了 NO 的还原率并导致其变化规律存在峰值. 图 3 (b) 研究了脱硝效率随液化气/NO 摩尔比的变化规律, 随着液化气/NO 比的增加, 脱硝效率不断升高, 不同于天然气的是在 1 050 ℃ 时的脱硝效率明显高于相应条件下 1 150 ℃ 以及 1 200 ℃ 时的脱硝效率, 说明 1 050 ℃ 更有利于液化气再燃生成还原性物质. 另外, 无论再燃燃料是天然气还是液化气, 再燃比较小时, 不同温度条件下的脱硝效率差异较大, 此时再燃温度对脱硝效率的影响占据了主导地位, 但随着天然气/NO 摩尔比的逐渐增大, 这种差异逐渐变小, 温度的影响不再显著, 可见较大的再燃比弥补了不同温度影响所带来的脱硝效率的差异.

2.3 再燃区过量空气系数对脱硝效率的影响

对过量空气系数的调整与控制也是降低 NO_x 排放的有效措施. 1 100 ℃ 及 1 150 ℃ 时两种再燃燃料脱硝效率随过量空气系数 S_R 变化如图 4 所示. 随着 S_R 的增加, 无论再燃燃料为天然气还是液化气, NO 还原效率均先增加后减小, 1 100 ℃ 时天然气先进再燃脱硝效率在 S_R = 0.8 时达到最高值, 其余 3 种实验条件下均在 S_R = 0.7 时得到最高脱硝率, 两种燃料在此条件下脱硝特性较为相近. 由先进再燃还原 NO_x 的机理可知过量空气系数过大, 碳氢物质高

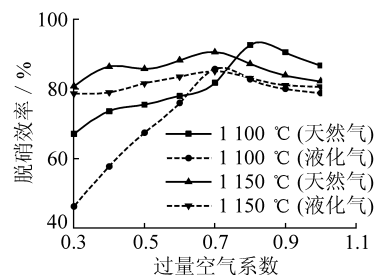


图 4 过量空气系数对脱硝效率的影响

Fig. 4 Effect of reburn stoichiometry on NO removal

温下被充足的氧气迅速氧化形成稳定的二氧化碳和水蒸汽,无法还原 NO. 而当再燃区中氧气严重不足时,将会有大量的未反应 HCN 和 CH_i 离开再燃区,在燃烬区中被氧化为 NO_x ,从而降低了脱硝效率,在实际锅炉中应用再燃技术时,对过量空气的调整十分重要. 在再燃区的尾部加入氨剂,可促进 NO 的还原. NH_3 还原 NO 起主要作用的中间产物 NH_2 的 4 条分支链反应如图 5 所示,第 1 类支链反应生成 N_2 , NNH , 主要将 NO 还原为 N_2 , 第 2 类支链反应生成 HNO, NH, 加入的氮元素被氧化生成 NO. 不同条件下两类反应的链支率不同,而从脱除 NO 的目的来看,希望选择合适的条件促进第 1 类支链反应,抑制第 2 类支链反应. 但当氧量充足时第 2 类支链反应占主导地位,大量 NH_2 被氧化,无法还原 NO^[6]. 可见无论是羟基物质还原 NO, 还是加入氨基物质催化还原氮氧化物都需要合适的氧浓度.

2.4 再燃区 NH_3/NO 比对脱硝效率的影响

加入适量 NH_3 可加速 NO 还原,再燃区温度 1 100 °C 与 1 150 °C 时,分别向再燃区投入相同热值的天然气及液化气,改变 NH_3 流量,脱硝效率随 NH_3/NO 摩尔比变化规律如图 6 所示. 实验结果表明,无论再燃燃料为天然气还是液化气,随着再燃区 NH_3/NO 不断提高,其脱硝效率均持续增加. 对于两种再燃燃料 NH_3/NO 由 0.5 增至 2.0 时,脱硝效率均迅速增加,当 NH_3/NO 比由 2.0 变化至 3.0 时,脱硝效率虽仍在增加,但其增势已十分平缓,说明继续增大 NH_3/NO 摩尔比对还原 NO 贡献较小,可能因为此时烟气中 NO 浓度较低,即便继续增大 NH_3/NO 比,脱硝效率增长仍然较慢. 从图 6 可以看出,再燃温度差异对脱硝效率的影响随着 NH_3/NO 的增大逐渐变小. 总体上看两种再燃燃料在此条件下脱硝特性比较相似,脱硝效率也差别不大. 实际锅炉中加大 NH_3 量虽有利于还原 NO,但过多的 NH_3 进入氧量充足燃烬区会再次被氧化为 NO. 考虑到氨气成本,结合实验结果及实际工况建议再燃区 NH_3/NO 取 2.0.

2.5 再燃区停留时间对脱硝效率的影响

为考察实验燃料在再燃区不同停留时间对脱硝效率的影响,当实验温度为 1 050 °C 时,投入相同热值的再燃燃料,初始 NO 浓度 530×10^{-6} 保持不变,相应停留时间由 0.17 s 增至 0.68 s,脱硝效率随停留时间的变化规律如图 7 所示. 再燃燃料为天然气时,停留时间由 0.17 s 增至 0.34 s 时脱硝效率增加较快,但随着停留时间的进一步增大,即在 0.34 ~ 0.68 s 时间内脱硝效率增势趋于平缓. 再燃燃料为液化气时,在 0.17 ~ 0.68 s 范围内脱硝效率随停留时间延长持续快速提高,对于气体再燃,较长的停留时间不仅有利于还原更多的 NO,也可以提高再燃燃料的燃烬率. 但是,过长的停留时间并非有利,这是因为再燃区停留时间的增加是以牺牲主燃区和燃烬区的停留时间为代价的^[7]. 如果为了增加再燃区停留时间而减少主燃区的停留时间,尽管可以将再燃燃料喷射到 NO 比较集中的火焰区,实现更有效的还原 NO,但这不仅会降低主燃区燃料的燃烬率,影响锅炉出力,而且造成较多的过量 O_2 进入再燃区,使再燃区过量空气系数增加,对脱硝反应不利. 而减少燃烬区停留时间会使再燃区未燃烬的燃料不能

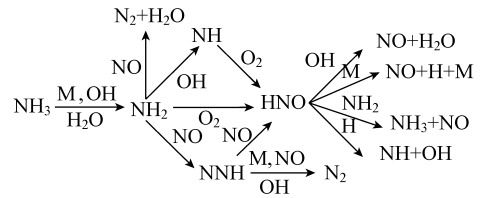


图 5 NH_3 还原 NO 化学反应机理

Fig. 5 Detail chemical reactions between NH_3 and NO

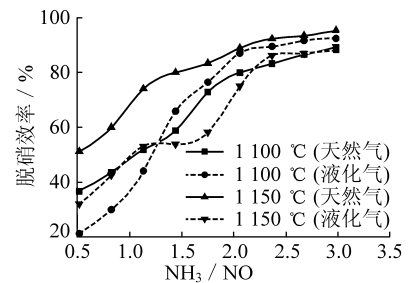


图 6 再燃区 NH_3/NO 比对脱硝效率的影响

Fig. 6 Effect of increasing the NH_3/NO on NO removal

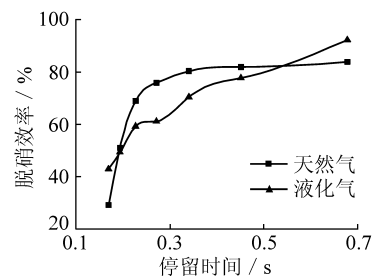


图 7 再燃区停留时间对脱硝效率的影响

Fig. 7 Effect of resident time of reburn zone on NO removal

充分燃烧,锅炉飞灰含碳量增大,CO浓度迅速升高,锅炉燃烧效率下降.根据本文实验结果,较短的时间内天然气先进再燃的脱硝效率相对较高,因此从停留时间上考虑再燃燃料应优先选择天然气.

3 结 论

(1)再燃区1 050℃和1 150℃时,脱硝效率随再燃气体/NO摩尔比增大而提高,1 200℃时脱硝效率随液化气/NO摩尔比增大仍然升高,但随天然气/NO摩尔比增大先升高后降低,实验条件下再燃区天然气/NO最佳摩尔比为3.63.

(2)天然气/液化气先进再燃时,再燃区最佳温度分别为1 250℃和1 050℃,再燃区温度低于1 150℃,应选择液化气为再燃燃料,反之选择天然气.

(3)再燃区过量空气系数、NH₃/NO摩尔比对两种燃料脱硝效率的影响规律比较相近,均存在最佳值,分别为0.7~0.8与2.0.

(4)从停留时间上考虑,天然气更适合用作再燃燃料.

参考文献:

- [1] Tree D R, Clark A W. Advanced reburning measurements of temperature and species in a pulverized coal fame [J]. Fuel, 2000, 79: 1 687 ~ 1 695.
- [2] Rafael B, Angela M, Maria U A, et al. Evaluation of the use of different hydrocarbon fuels for gas reburning [J]. Fuel, 1997, 76 (14/15): 1 401 ~ 1 407.
- [3] 赵莉, 阎维平, 刘忠, 等. 温度对超细煤粉再燃降低NO排放的影响 [J]. 动力工程, 2005, 25 (6): 887 ~ 890.
- [4] 沈伯雄, 孙幸福. 天然气先进再燃区脱硝效率影响因素的实验与模拟研究 [J]. 中国电机工程学报, 2005, 25 (5): 146 ~ 149.
- [5] 钟北京, 傅维标. 气体燃料再燃对NO_x还原的影响 [J]. 热能动力工程, 1999, 14 (6): 419 ~ 423.
- [6] 王智化, 周昊, 周俊虎, 等. 不同温度下炉内喷射氨水脱除NO_x的模拟与实验研究 [J]. 燃料化学学报, 2004, 32 (1): 48 ~ 53.
- [7] 刘忠, 阎维平, 高正阳. 停留时间对微细煤粉再燃还原NO效率的影响 [J]. 燃烧科学与技术, 2004, 10 (4): 354 ~ 358.

2010年煤炭纯进口预期达2亿t

根据中国煤炭行业协会预测,至2010年中国煤炭产量年增长率为3.5%.这意味着,2006—2010,中国的煤炭产量将增加4~28亿t.同时意味着,2010年中国的纯进口量将达到1.5~2.3亿t,大大高于以前预测的7 000万t.

中国煤炭进口额逐渐加大,1990年中国煤炭进口只有200万t,2000年有212万t,但2006年中国煤炭进口达到3 500万t,2007年估计达到5 000万t.来自中国和其它国家对煤炭的需求,成为助推国际干散货运输向上发展的重要动力.