流化床煤燃烧中氮氧化物的生成机理

冯 波 林志杰 袁建伟 蔡学军 刘德昌

(华中理工大学)

[摘要]在一个流化床反应器和一个固定床反应器中研究了流化床煤燃烧中N2O及NOx生成的机理。 发现流化床煤燃烧中N2O和NOx主要来自于煤中的氮,即挥发分氮和焦炭氮,部分NOx来自于空气中的 N2。挥发分氮主要以两种形式 HCN和NH3均相反应生成N2O和NOx;焦炭氮则以多种多相反应方式生成 N2O和NOxoN2O与NOx的消减机理有很大的区别。N2O主要通过为氢原子和氧原子的还原的反应、床层 中各种固态物质的催化还原及自身的热分解而减少。NOx则通过在固态物质催化下与CO、H2、NH3和焦炭 的反应而减少。

关键词 流化床反应器 流化床燃烧 氦氧化物 固定床反应器 分类号 TK224.11

1 前言

由于 N₂O 被发现为一种破坏大气臭氧 层及产生温室效应气体,有较大 N₂O 排放浓 度(100 - 400 ppm)的流化床煤燃烧中 N₂O 的生成与分解机理和 NO₂ 一样受到了重视。

A. N. Hayhurst^[1]和 M. D. Mann^[2]对近几 年 N₂O 的研究进行了综述。N₂O 的分解反应 主要为 N₂O + H = N₂ + OH 及 N₂O + OH = N₂ + HO₂,高温下产生大量 H 及 OH 导至 N₂O 分解加快。

化学反应机理模型研究表明,在气相中,N₂O由HCN和NH₃生成,它们由煤析出挥发分而来。HCH可转化为NH₃,又可由以下反应生成HNCO和NCO^[3]。

HCN + OH = HNCO + H $HNCO + OH = NCO + H_2O$ 或

HCN + 0 = NCO + H

然后 NCO 再与 NO 反应生成 N₂O^[3]

 $NCO + NO = N_2O + CO$

NH₃物质的反应则是先生成 NH,然后与 NO 反应产生 N₂O:

 $NH_3 + OH = NH_2 + H_2O$

 $NH_2 + OH = NH + H_2O$

 $NH + NO = N_2O + H$

当存在固相如煤、焦炭、砂或石灰石时, 有一系列的产生与分解 N₂O 反应^[4]。煤和焦 炭产生活性(-C)和(-CN)粒子,N₂O 则通 过它们生成与分解:

$$(-CN) + NO = N_2O + (-C)$$

$$2(-CNO) = N_2O + (-CO) + (-C)$$

$$(-C) + N_2O = N_2 + CO$$

$$(-CO) + N_2O = N_2 + CO_2$$

* 国家自然科学基金和国家攀登计划资助项目 收稿日期 1994—03—04

本文联系人 林志杰 男 1936年生 教授 430074 武汉华中理工大学煤燃烧国家重点实验室

尽管如上所述已取得一些研究成果,然 而对 N₂O 在流化床燃烧中的产生和分解机理 还了解甚少。本文在一个流化床反应器上研 究了煤在燃烧过程中 N₂O 及 NOx 的生成规 律,在一个固定床反应器上研究了 NO 在焦 炭表面的还原以及 NO 和 N₂O 在其它各种固 态物质表面的反应,还有焦炭燃烧过程中 NOx 和 N₂O 生成,NH₃ 的氧化反应。提出了一 个流化床煤燃烧中 N₂O 及 NOx 生成与分解的 模型。

2 试验结果与讨论

试验在一个流化床反应器和一个固定 床反应器上进行。两个试验装置图可分别见 文献[5]和[6]。试验中同时监测 O_2 、CO、 CO_2 、 NOx和 N_2O 的浓度, O_2 、CO. CO_2 和 NOx用专 用仪器分别连续测量, N_2O 用带电子捕获器 的色谱仪(GC - ECD)间断测量。

2.1 煤燃烧中氮氧化物生成

将 3.0g 平顶山烟煤一次性加入流化床 反应器中,温度为 900℃ 时测得随时间变化 N₂O 及 NOx 的排放浓度如图 1 所示。由图可 见,在约 200 S 之前,对 N₂O 和 NOx 均有一明



显的峰值,而在 200 S之后两者排放浓度逐 步下降。因此两条曲线可在 200 S前后划分 为两个部分,前一部分相应于挥发分燃烧,后 一部分相应于焦炭燃烧。由于是批式燃烧,因 而在挥发分燃烧中 N₂O 为焦炭还原的可能性 很小,这样在挥发分燃烧和焦炭燃烧的过程 中放出的 N₂O 摩尔数可通过计算图 1 中两部 分曲线下的面积乘以流化空气的容积流速而 得。

从图上可以看出,对 N₂O 这两部分的面 积之比约为 50%:50%,即由挥发分和焦炭 生成的 N₂O 量大致相当,对 NO₂ 其比约为 80%:20%,这说明挥发分燃烧对 NO₂ 生成更 重要。然而 Hayhurst 等^[1]发现对于褐煤,挥发 分产生的 N₂O 可占总量的 80% 以上,这是由 于褐煤含更多的挥发分和挥发分含氮物质。 Amand^[5]和 De Soete^[4]的结果也表明挥发分 的燃烧比焦炭的氧化产生更多的 N₂O。 Amand 在 120 MW 锅炉床温为 800 – 900°C 完全燃烧烟煤颗粒时,发现转化为 N₂O 的燃 料氮的转化率为(10 – 15)%。De Soete 在固 定床试验中则发现转化为 N₂O 的转化率仅为 (2 – 5)%。

最近,Tullin 等^[7]的研究支持了我们的 结果。他们发现焦炭氮比挥发分氮对 N₂O 和 NOx 的贡献都大,而且氧量增大时 NO浓度下 降同时 N₂O 生成增加。这说明对于流化床燃 烧中挥发分氮和焦炭氮对 N₂O 和 NOx 生成的 贡献还有待进一步研究。但可以确定的是,挥 发分氮主要以两种形式,即 HCN 和 NH₃,存 在并反应生成 N₂O 和 NOx,因此必须研究这 两种物质在火焰中的反应。本文研究了 NH₃ 的氧化反应。

2.2 NH, 的氧化反应

将 NH |O₂ |N₂ 通入固定床反应器,监测 反应器出口 NO₂、N₂O 浓度随反应温度的变 化示于图 2。试验结果与化学反应动力学模 拟结果进行了比较。由图可见,NH₃ 氧化的主



要产物是 NOx,且随温度升高其浓度迅速增加,这一方面是由于温度升高后反应速度加快,另一方面是温度型 NOx 产生量增加;N2O 浓度则在 900℃ 左右有一峰值,在此温度前后其浓度均降低。化学动力学模拟表明,这是由于在 900℃ 左右,N2O 分解速度大大增加,使得其浓度下降。这个结果也表明,喷氨脱硝(NOx)方法应用是有前提的,即必须在还原性气氛下,在氧化性气氛下,其浓度(NOx) 在喷氨后反增加,这间接证实了袁建伟等^[8]的结果。

2.3 焦炭的氧化

前面已发现,焦炭氮对 NOa 和 N₂O 的生 成有较大的贡献,焦炭的直接燃烧是焦炭氮 的转化途径之一。

将在不同温度下制得的焦炭(3.5g)在 固定床中在 900 C 温度下燃烧,测得 NO_x、 N₂O 的浓度随时间的关系示于图 3。焦炭氮转 化为 NO_x 的份额大于转化为 N₂O 的份额。焦 炭燃烧过程中发现 NO_x 和 N₂O 的排放近似正 比于 CO 和 CO₂ 的浓度,即当假定焦炭中氮原 子和碳原子均匀分布时,焦炭中原子氮的消 耗速率正比于碳原子的消耗速率,即:

$$\frac{\mathrm{d}N(\mathrm{char})}{\mathrm{d}t} = a \frac{\mathrm{d}C(\mathrm{char})}{\mathrm{d}t}$$

图中两条曲线下的面积乘以气体流率分别为



图 3 焦炭燃烧过程中氮氧化物的生成

焦炭燃烧中产生的 N₂O 和 NOx 的摩尔数,与 原焦炭中的含氮量相比较则为焦炭氮转化为 N₂O 和 NOx 的份额,本试验条件下其值分别 为 $30\%(N \rightarrow NOx)$ 和 $5\%(N \rightarrow N_2O)$ 。

试验还发现,燃烧在较高温度下制得的 焦炭比燃烧在相对较低的温度下制得的焦炭 产生的 N₂O 和 NOx 要高,而转化率没有很大 的变化。这说明了挥发分燃烧的重要性。也就 是说挥发分燃烧和焦炭燃烧都是产生 N₂O 和 NOx 的重要来源,都需要进行仔细的研究。

2.4 NO 在焦炭表面的还原

除了焦炭的直接燃烧,NO 在焦炭表面 的还原也可能是 N₂O 产生的一个来源,下面 的试验证实了这一点。

将一定浓度的 NO(1042 ppm/N₂) 通入 以 焦炭为床料的固定床反应器中,出口的 NOx 的 N₂O 浓度与反应器温度的关系如图 4 所示。随温度升高,NOx 浓度稍有下降,考虑 到由于 N₂ 的存在而产生了热力 NOx,可以认 为 NOx 在焦炭表面有所分解,同时观察到一 定量的 N₂O 产生。这揭示了一种新的 N₂O 多 相产生机理。Guiyurtlu 等^[9]将 N₂O 和 NO 的混 合物(333 和 367ppm 在 Ar 中) 通入焦炭为床 料的反应器中后发现 NO 和 N₂O 降低约

10%,而将 NO(1 000 ppm/Ar) 通入时发现有 10 ppm N₂O生成。这表明N₂O和NO在焦炭表 面有与活性粒子的竞争反应:

 $2NO + CHAR = N_2O + CHAR - O$

Nochizuki^[9]也观测到了这种反应,但是 他发现仅当存在氧时才有 N₂O 的生成,这与 我们和 De Soete^[4]的结果不符,对此我们提 出了NO在焦炭表面生成N2O的新的机理^[6]。



在各种固态粒子表面氮氧化物的反应 2.5

流化床中存在的各种固态物质如石英 砂、石灰石、CaSO4和飞灰以及灰中和尾部烟 道中存在的 MgSO4、MgO、Al2O3、Fe2O3、Fe3O4 等对 N₂O 的热分解有较大的催化作用,如图 5 所示。其中以 CaO 的催化作用最强, CaSO2 和飞灰等的催作用也较强,这表明 N₂O 排放 量较大的流化床燃烧中产生的 N₂O 量大于其 排放值。Kilpinen 等^[11]的未考虑多相反应的



N₂O 生成与分解模拟研究却未发现较大的 N₂O 排放值,这说明流化床燃烧中 N₂O 生成 与分解的机理还有待于更深入的研究,特别 是均相反应机理与多相反应机理的关系方 面。固态物质对NOx浓度无较大影响,但值得 注意的是 CaO 和 CaSO4 使 NOa 浓度有所上升 (在流化床燃烧试验中发现),这说明流化床 燃烧中各种污染物质如 SO2、N2O 和 NO2 的排 放是相互关联的,应一起进行研究。

机理讨论 2.6

煤燃烧过程可分为挥发分燃烧和焦炭 燃烧这两个独立的过程,尽管有时这两个讨 程难以明确划分。煤燃烧过程中 N₂O 和 NOx 的生成亦相应划分为挥发分中含氮物质的均 相反应和焦炭燃烧中的多相反应两个部分。 试验已经表明,挥发分燃烧过程和焦炭燃烧 过程都产生大量的氮氧化物。对某些煤种,挥 发分燃烧中 HCN 和 NH₃ 的均相反应是氦氧· 化物产生的主要途径。

Hulgaard 等^[12] 在一流动反应器中研究了 HCN 的氧化,发现有较多 N₂O 生成。HCN 氧 化的化学动力学模拟结果与实验结果基本符 合表明,HCN是N₂O生成的一个重要来源,其 转化为 N₂O 的转化率大大超过 NH₃ 的转化 率。这可以解释燃烧试验发现的烟煤产生的 N₂O 和 NOx 高于褐煤的产生量,因为烟煤中 挥发分主要以 HCN 形式存在, 而褐煤的挥发 分氮主要以 NH₃ 的形式析出。

NH₃ 的氧化生成大量的 NO₂ 和一定量的 N₂O,也是挥发分燃烧中氮氧化物产生的重 要来源之一。在挥发分燃烧中,HCN 和 NH₃ 可能发生互相转化,特别是 NCN → NH₃ 的转 化,一旦发生这种转化,氮在N2O和NOx之间 的分配就改变了。显然,如果 HCN → NH₃,将 导致 N₂O 降低而 NOx 上升。

前面试验已经发现,N₂O 的多相生成有 以下几个途径:

(1) 焦炭的燃烧。焦炭与氧的反应已证

• 93 •

实可生成 N₂O 和 NO₂,这是由于氧分子或氧 原子与焦炭中的活性粒子反应,生成并同时 分解 N₂O。

(2)NO在焦炭表面的还原。NO在焦炭表 面减少的同时观察到 N₂O 的生成,这是由于 一方面 NO 先吸附于焦炭表面,然后与随后 吸附的另一NO 反应为 N₂O;此外,NO 也与焦 炭中的(-C) 及(-CN) 等反应生成 N₂O。

(3)各种固态物质对 NH₃氧化和 HCN 氧 化的影响。大部分固态物质对 HCN 和 NH₃的 氧化有一定的催化作用,这使得石灰石的加 入增加了 NO₂ 排放,同时由于石灰石和焦炭 对 N₂O 分解的强烈的催化作用,这也使得 NO₂ 排放增加同时 N₂O 排放减少。

(4) 焦炭气化为 HCH 和 NH₃,然后进一 步反应生成氯氧化物。这种途径目前还无人 研究,但作者认为这可能是一种重要的 N₂O 和 NO₂ 来源。因为通过前几种已研究的多相 途径来看,都不足以说明焦炭在燃烧中产生 的 N₂O 量,这表明另外还有其它的反应途径, 焦炭氮的气化可能就是一种。

(5) 其它途径

尽管将氦氧化物生成人为分成均相反 应和多相反应两个部分,实际上在粒子浓度 较大的流化床中很少有单纯的均相反应,在 各种粒子作用下,许多反应由于:一方面O、H 等基元在粒子表面复合,另一方面粒子有催 化或阻碍作用而受到了影响。

综上所述,流化床煤燃烧过程中 №0 和 №2 的生成与分解模型如图 6 所示。重要的 几个生成与分解反应如下:

HCN + O₂ + … → N₂O + NOx + … (CaO 有催化作用)

NH₃ + O₂ + … → NOx + N₂O + …(CaO 有催化作用)

 $\begin{array}{l} NH_3 + \cdots \rightarrow HCN + \cdots \\ HCN + \cdots \rightarrow NH_3 + \cdots \\ 3CHAR - N + O_2 \rightarrow N_2O + NO \end{array}$

- CHAR-N → HCN + NH₃ 2NO + CHAR → N₂O + CHAR-O N₂O + H → N₂ + OH N₂O + OH → N₂ + HO₂ N₂O + CHAR → N₂ + CHAR N₂O + M → N₂ + O + M(CaO 有催化作
- 用)

NO + CO →
$$1/2N_2$$
 + CO₂
NO + C → $1/2N_2$ + CO
(… 代表未知反应物)



图 6 流化床煤燃烧中 N₂O 和 NOx

的生成机理

1.在 CaO 表面 NO 为 H₂ 分解
 2.在焦炭表面 NO 为 CO、H₂ 分解
 3.在焦炭表面 NO 分解
 4. N₂O 热分解
 5.在固态物质表面 N₂O 分解
 6. N₂O 为 H 和 OH 原子分解

可见,N₂O和NOx 是相互关联的,而且很 多情况下两者是相互竞争的。甚至SO₂ 通过 CaO、CaSO₄的存在介入了这个反应系统,这 充分说明,在研究流化床煤燃烧过程中的污 染物排放时,应同时对 N₂O、NOx 和 SO₂ 进行 测量。

献 署 文

 Hayhurst A N, Lawrence A D. Emissions of nitrous oxide from combustion sources. Prog. Energy Combust. Scl., 1992, Vol 18,529-552

- 2 Mann M D, Collings M E, Rotros P E. Nitrous oxide emissions in fluidized bed combustion: Fundamental chemistry and combustion testing. Prog. Energy Combust. Sci., 1992, Vol 18, 447-461
- 3 Kramlich J C, Cole J A, McCarthy J M, et al. Mechanisms of nitrous oxide formation in coal flames, Combust. Flame 1989,77;375-382
- 4 De Soete. Heterogeneous N₂O and NO formation from nitrogen atoms during coal char combustion. 23rd Symp. (intl.) On Combustion, 1990;1257-1263
- 5 冯波,林志杰,蔡学军,袁建伟,刘德昌.流化床燃烧中 N₂O 排放的试验研究.第六届全国流态化会议论文集, 武汉.1993
- 6 冯波,袁建伟,林志杰,蔡学军,刘德昌.流化床燃烧工况下 N₂O 排放的试验研究.华中理工大学学报增刊,1991
- 7 Tullin C J, Sarofim A F and Beer J M. Foramtion of NO and N_2O coal combustion: The relative importance of volatile and char nitrogen. Proceedings of 12th Intl, Conf.

FBC, 1993, 599-609

- 8 袁建伟,成濑一郎,大竹一友.燃煤烟气中喷氨脱硝对氧 化亚氮生成的影响,华中理工大学学报,1993(12):40~ 44
- 9 Gulyurtlu I, Costa M R, Espatteiro H and Cabrita I. The homogeneous and heterogeneous reactions involving N₂O and NOx during fluidized combustion of coal particles, 5th Intl. Fluidized Bed Conference, 1991,201-206
- 10 Mochizuki M, Koike J, Horio M. The mechanisms of nitrous oxide formation from fluidized bed char combustion Proceedings of 5th Intl. Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba: 1992
- 11 Kilpinen P and Hupa M. Homogeneous N₂O chemistry at fluidized bed combustion conditions, A kinetic modelling study. combust. Flame, 1991, 35,94-105
- 12 Hulgaard T and Glarborg. Homogeneous formation and destruction of N_zO at fluidized bed combustion conditions, Proceedings of 11 th Intl. Conf, FBC 1991;991-998

我国首座火炬气燃机热电站投产

1995年5月30日座落在广州石化总厂的一台燃气轮机热电站以优良的建设质量通过验收,交付营运。这是我国第一台使用炼油厂火炬气作为燃气轮机燃料的热电联供电站,它用WT6G1燃气轮机作为动力。该电站由中国轻型燃气轮机中心牵头,由中国南方航空动力机械公司负责设计、安装和调试。

该电站预计一年内将回收 1260 万 m³ 火炬气,向广州石化总厂供电 2520 万 kW · h,供应 10 个大气压的过热蒸汽 8.4 万吨。预计一年内除上缴税款外,还能回收 1600 万元的总投资。

这座电站将成为我国燃气轮机应用开发的一个新里程碑,它对石化行业推广应用燃气轮机,进一步节能降耗,对轻型燃气轮机产业的发展都将起到重要作用。

火炬是石油化工和炼油生产过程中的副产品,在生产流程中剩余的瓦斯要从储气柜排放 空中燃烧,从而形成一个日夜燃烧的大火炬。火炬气组份及热值含量变化大,烯烃及重组份含 量较多,腐蚀性很强的硫化氢含量远远超过燃气标准,是燃气轮机的"高热值粗粮"。

为了发挥航空优势,搞好能源综合利用,拓展燃气轮机的应用范围,1993年,根据广州石 化总厂火炬气量,确定选用两台南方公司2兆瓦 WJ6G1 燃气轮机,配两台异步发动机和两台 余热锅炉的方案。

南方公司于 1994 年 1 月开始电站的设计,按照用户要求采用规范的标准,对燃气涡轮叶 片采用了四元防腐涂层,采用了 606 所 GK—02 数字电调、614 所喷油螺杆燃气增压装置、634 所的燃气阀,从而把成套设备的水平提高了一大步。 (陈炳贻 供稿) (CWM) of High Concentration and Its Effect on Flow Characteristics in Pipes [刊,中]/Meng LingJie (Shandong Polytechnical University), Zhang Mingyao (Southeastern University)//Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -1996,11(2),85~88

By combining theoretical analysis with experimental research discussed is the slip phenomenon of coal water mixture (CWM) of high concentration flowing in pipes. An analysis is given of the effect of "slip layer" on the flow characteristics of the CWM in pipes. The authors have also come up with a new method for correcting the wall slip of CWM. flowing in pipes and obtaining a true rheoligical model of the CWM. Key words: coal water mixture, slip phenomenon, flow properties

流化床煤燃烧中氮氧化物的生成机理=A study on the Generation Mechanism of Nitrogen-Oxygen Compound Puring the Process of Fluidized Bed Coal Combustion [刊,中]/Feng Bo, Lin Zhijie, Yuan Jianwei, Cai Xuejun, Liu Dechang (Middle China University of Technology)//Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -1996,11 (2):89~94

The generation mechanism of N_2O and NOx during the process of fluidized bed coal combustion is studied in a fluidized bed reactor and a fixed bed reactor. N_2O and NOx in the fluidized bed coal combustion are found to come mainly from the nitrogen in the coal, i. e. volatilization nitrogen and coke nitrogen, and NOx is partly from the N_2 in the air. The volatilization nitrogen is mainly in the form of HCN and NH₃ to generate N_2O and NOx by means of equal phase reaction, and the resultant of N_2O and NOx from the coke nitrogen is by multi-phase reaction. The removing mechanism of N_2O is different from that of NOx. The removal of N_2O is by means of the reduction reaction between the hydrogen atom and the oxygen atom, the catalysis-reduction of the solid state substance in the bed layer and self thermal decomposition, and the removal of NOx is by means of the reaction with $CO_2 H_2 NH_3$ and coke under the catalysis of solid state substance. Key words: Fluidized Bed Reactor, Fluibized Bed Combustion, Nitrogen-Oxygen Compound

内循环流化床锅炉技术及发展前景=Internal Cycle Fluidized Bed Boiler Technology and Its Development Prospects [刊,中]/Wang Huaibin, Zhang Zidong, Dong Yong (Harbin Institute of Technology) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 1996, 11(2):95~100

A definition is given of the internal cycle fluidized bed boiler along with an overview of the major contributions made by experts at home and abroad involved in the development of the said boiler. The authors hold that the above mentioned boiler will eventually be listed as a predominant product among industrial boilers. Key words: boiler, internal cycle, fluidized bed, overview

燃机应用于商船的现状和展望=The Present Status and Future Prospects of the Application of Gas Turbines for Merchant Ships [刊,中]/Zhang Hui(Harbin 703 Research Institute)//Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -1996,11(2):101~104

A general review is given of the developments and present status of marine gas turbines employed on board merchant ships. In this connection the merits of the gas turbines as against diesels are described. The prospects of the use of gas turbines for merchant vessels have also been briefly dealt with. Key words: gas turbine, power plant, merchant ship application

锅炉装置计算机监测优化控制系统 = A Computer-based Monitoring and Optimized Control System for a Boiler Unit