

煤焦特性及其 N_2O 生成影响因素的实验研究

(东南大学热能工程研究所) 曾 东 郑守忠 蔡 崧

[摘要] 在流化床上进行了两种煤的热解及焦炭的燃烧实验,研究了煤种、粒径、热解条件对煤焦性质及 N_2O 转化率的影响。研究表明:除粒径外,煤种和热解条件都对煤焦中 N 的 N_2O 转化率有明显影响。

关键词 煤焦 N_2O 热解 燃烧

中图分类号 TQ534.533

1 引言

煤燃烧过程有两个步骤:(1)煤脱挥发份以及挥发份的燃烧;(2)脱挥发份产物煤焦的燃烧。研究发现:煤中 N 元素大多残留在煤焦中,在第二阶段释出。在循环流化床燃烧装置中,也发现在炉膛出口处 N_2O 浓度较高,由于该处煤焦燃烧占主要地位,因此,煤焦燃烧可能是 N_2O 产生的主要来源。

影响煤焦燃烧 N_2O 生成因素很多,其中煤焦特性对其占主要影响地位。原煤煤种、粒径及热解条件都会对煤焦性质产生影响。因此,本文在一小型流化床反应器上对两种煤进行了热解和煤焦燃烧实验,研究了煤种、粒径、热解温度和气氛对焦炭 N 生成 N_2O 的影响。

2 实验装置及过程

2.1 实验装置

实验所用流化床实验台如图 1 所示,本体由内径为 100 mm 的不锈钢管制成。床层高度为 220 mm,悬浮段为 780 mm,不锈钢管下段置于一管式电炉中,本体外包裹硅酸铝耐火纤维保温绝热。流化气体有两种:来自叶氏风机的空气或高压瓶装氮气,流化气体由床层下部进入。热电偶(13)用于监控床层温度,在床温为 $850^{\circ}C$ 时,临界空气量为 $0.45 N m^3/h$ 。实验中流化气量为 $2.1 N m^3/h$ 用不锈钢探针(内径为 6 mm)从自由空间抽取烟气,样气经过陶瓷过滤器和电加热保温的 Teflon 软管,取样泵进入样气分析装置。烟气中 N_2O 浓度用雷斯蒙特 Binos 1004

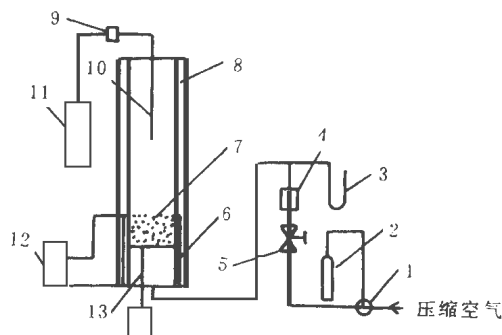


图 1 实验系统

1. 气体切换阀 2. 瓶装氮气 3. U形压力计 4. 流量计
5. 阀门 6. 管式电炉 7. 床层 8. 不锈钢本体 9. 过滤器
10. 抽气探针 11. 气体分析仪 12. 调压器 13. 热电偶

不分光红外分析仪测定,每次试验前,对分析仪进行零气校正。

2.2 实验物料

床料采用河砂,主要成分为 SiO_2 ,平均粒径为 0.35 mm。实验所用原煤煤种为六枝贫煤和韩桥烟煤,煤质分析列于表 1,煤颗粒粒径两种,分别为 2~2.5 mm, 1.25~1.6 mm。

表 1 煤质分析表

煤种	元素分析(干基)					工业分析		
	C	H	O	N	S	A ^d	V ^d	M ^{ad}
韩桥烟煤	58.29	3.79	9.29	1.04	0.42	25.24	28.82	2.58
六枝贫煤	76.48	3.34	1.87	1.2	2.96	14.15	12.87	1.48

2.3 实验方法

2.3.1 焦炭制备

实验时,床温取为 $700^{\circ}C$ 、 $800^{\circ}C$ 、 $900^{\circ}C$,载气取为空气、氮气两种。一次性加入煤样 3 g 至床层,实验中空气气氛中脱挥发份时间由烟气中 CO_2 浓度变化曲线决定,图 2 为示意图,投入煤样后, CO_2 浓度急剧上升,到达峰值后急剧下降,这来自于挥发份的析出、燃烧,之后进入缓慢变化区域,表示进入焦炭燃烧区域。因此,可确定出煤颗粒脱挥发份时间。在脱挥发份时间结束后,将空气切换成氮气,取出生成的焦炭,立即用氮气吹冷,进行元素分析。由图 2 还可看出氮气吹冷,进行元素分析。由图 2 还可看出氮气

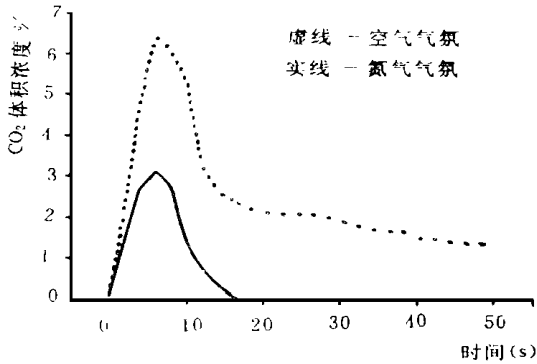


图 2 褐煤在床温 900℃ CO₂ 浓度随时间的变化

为流化气时, CO₂ 曲线峰值只有空气中的 50%, 两者脱挥发份时间基本相同。

2.3.2 反应性测量

反应性测定使用 Setaram TG-DTA92 热重分析仪。测量时先将焦炭颗粒在 N₂ 气流中缓慢升温到 500℃, 待热平衡后, 将 N₂ 气流切换为同样流速的空气流, 测定失重曲线。依据公式:

$$R_{max} = - (1/W_0) (dW/dT)_{max}$$

确定反应性。式中 T 为时间变量, W₀ 为焦炭反应前重量, W 为焦炭反应中重量瞬间值。

2.3.3 焦炭的燃烧

将各种焦炭 1g 分别在对应热解温度下燃烧, 并记录 N₂O、NO 浓度随时间变化曲线, 通过计算确定转化率。

3 实验结果及分析

3.1 煤种的影响

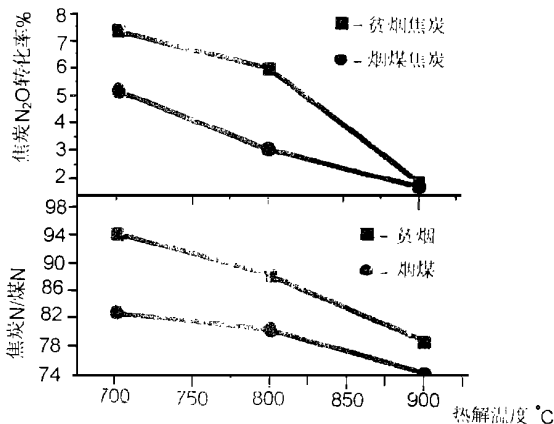


图 3 煤 N 残留在焦炭中的份额及焦炭 N 的 N₂O 转化率随煤种变化关系

图 3 中, 在相同热解条件下, 煤 N 在焦炭中的残留随着煤级别的上升而提高。这是因为 N 在煤中主

要存在于芳香族结构和胺结构中, 芳香族结构包含吡啶、吡咯等, 胺结构主要包含 NH₂ 原子团。胺结构的热稳定性低于芳香族结构, 芳香族结构中, 吡咯的热稳定性低于吡啶。随着煤级别的提高 (煤化程度的加深), 煤中胺结构减少, 芳香族结构增多; 芳香族结构中, 吡咯减少, 吡啶增多 [1, 2]。因此, 高级别煤中氮元素更多的存在于热稳定性高的结构中, 在热解后, 残留在焦炭中的 N 份额高。

由图 3 知, 煤焦在燃烧中, 其 N₂O 转化率也随煤级别提高而增加。M. A. Wogtowicz et al [3] 研究认为焦炭的 N₂O 转化率与其内部含氮功能团的种类、数量有关, 但它随煤种改变的规律还需要进一步研究。

3.2 热解温度的影响

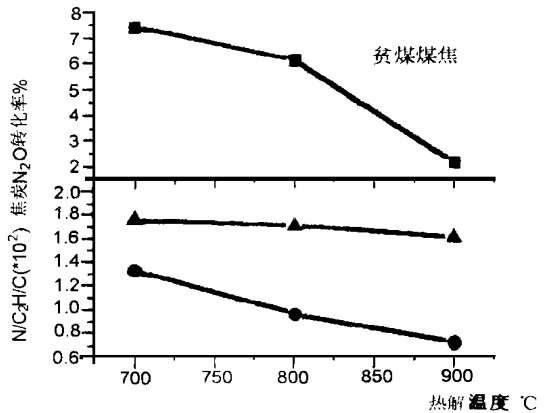
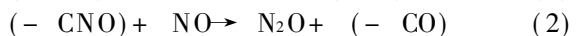
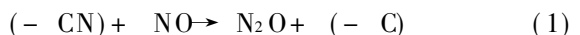


图 4 煤焦 N/C, H/C 值及 N₂O 转化率随热解温度变化关系 □— N₂O 转化率 ▲— N/C ●— H/C

图 4 示出不同热解温度生成的煤焦中 C、N、H 的变化规律。煤在脱挥发份过程中, 床温低于 700℃ 时, 含 C 的挥发份已大部分释放, 在实验温度范围内 (700℃ ~ 900℃), 煤焦中 C 含量并未表现出清楚的随温度变化趋势, 而是基本持平; 而 N 元素主要存在于较稳定的芳香环结构中, 它们随温度升高, 分解加剧 [4], 因此煤焦中 N 份额随温度升高而下降; H 元素在煤中以烷烃、羟基存在于支链上, 受热后大部分随挥发份析出 [2]。

由图 4 可见, 随热解温度的提高, 煤焦的 N₂O 产率降低。焦炭燃烧中 N₂O 产生的主要途径是 [5]:



煤焦的 N₂O 产率与其元素组成密切相关, N/C 比大说明焦炭中 (-CN) 结构较多, 而 (-CNO) 基是 (-CN) 吸附氧形成的, 因此, N/C 大有利于 N₂O 的生成, 而随温度升高, N/C 下降, N₂O 产率也降低。从图中可见, H/C 比较低, 说明煤焦燃烧时产生的 HCN 或 NH₃ 较少, 从而证明了所谓煤的二次脱挥发份在 N₂O 排放中起的作用是极小的。

3.3 热解气氛的影响

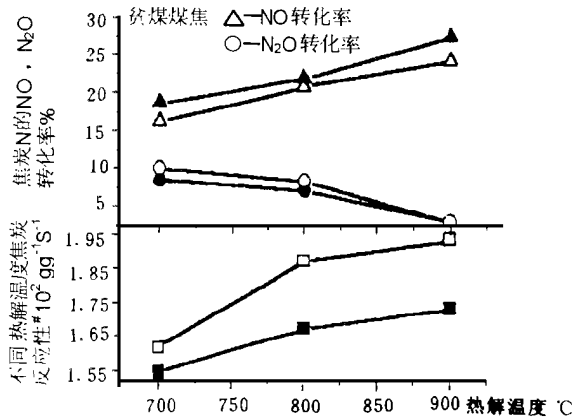


图 5 煤焦反应性及煤 N 转化率与热解气氛关系
空心符 - 空气气氛 实心符 - 氮气气氛

图 5 是热解温度相同时, 分别在空气和氮气中热解生成的焦炭燃烧时的 N_2O 、 NO 转化率随燃烧温度的变化关系。图中, 空气中热解得到焦炭的 NO 转化率高, 氮气中得到焦炭的转化率, 但它的 N_2O 转化率则普遍低于后者。

一些学者曾对煤在不同气氛中热解进行了研究, 他们发现氧化性气氛下煤热解后各种元素残留率普遍低于惰性气氛下, 这是由于实验中煤是在固定床或管式炉中静止燃烧, 热解时挥发份的燃烧使煤颗粒温度高于床温, 从而增大了元素析出量。而在鼓泡流化床热解中, 挥发份一经析出, 在气泡相或床层表面燃烧, 而不会在煤颗粒周围燃烧, 实验研究〔6〕及文献〔7〕表明: 此时两种气氛下热解产物的 C、H、N 的残留率基本相同。因此, 本文认为图 5 中体现的规律主要在于: 煤在氧化性气氛下热解时, 由于载气中氧分子的存在, 增加了焦炭的含氧功能团量, 同时也增大了比表面积, 提高焦炭对 NO 的吸附及还原能力, 图 5 也表明: 空气中热解所得煤焦的反应性较高, 在焦炭燃烧时加剧了 NO 的还原, 通过反应 (1, 2) 增加 N_2O 的生成量。J. K. Lee et. al.^{〔8〕} 对不同焦炭的还原性测试也从另一角度证明了本文观点。

3.4 粒径的影响

不同粒径的煤热解生成焦炭在相应温度下燃烧的 N_2O 转化率与热解温度的关系示于图 6, 对于实验中的两种粒径分布的焦炭颗粒, 它们的 N_2O 转化率基本相同, 但小粒径煤焦的反应性较高。

对于小粒径煤颗粒, 由于热解时具有较高的加热速率, 将导致较快的挥发份析出速率, 增强颗粒内部的孔隙率, 从而生成的焦炭具有较大的比表面积〔9〕; 此外, 燃烧同样质量焦炭时, 小粒径焦炭具有更多的颗粒数, 这也会增大整个颗粒群的总面积。因此, 小粒径煤焦具有更大的还原面积, 从而促进了 NO 在焦炭表面分解。

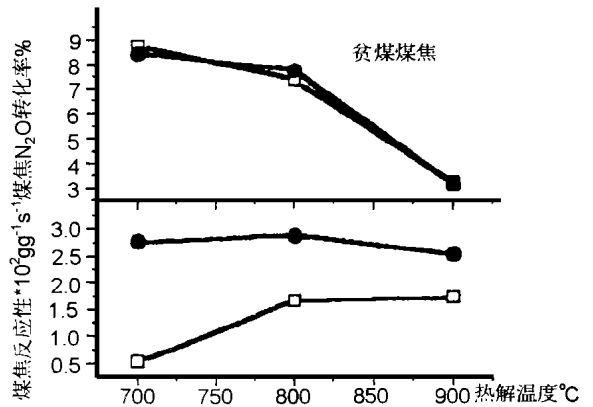
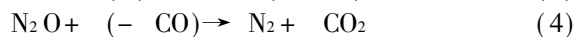
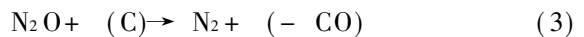


图 6 煤焦反应性及 N_2O 转化率与粒径关系
实心符 - 小粒径 空心符 - 大粒径

同时, N_2O 在焦炭表面发生下列分解反应〔10〕:



所以, N_2O 的生成与分解反应都将随粒径的减小而加剧, 但从实验结果可得, 在所研究的粒径范围内, 粒径效应对 N_2O 转化率无明显影响。

4 结论

(1) 相同热解温度下生成的煤焦, 其 N 残留率随煤种级别增高而增高, 煤焦中 N 的 N_2O 转化率也增高。

(2) 热解温度增高, 煤焦的 N/C、H/C 减小, 并因此导致煤焦中 N 的 N_2O 转化率降低。

(3) 与惰性气氛相比, 氧化性气氛下热解产生的煤焦具有较高的还原能力, 它的 N_2O 转化率也较高。

(4) 在实验研究范围内, 煤焦颗粒的粒径改变对它们的 N_2O 转化率并无明显影响。

参考文献

- 〔美〕埃利奥特 M. A. 煤利用化学, 化学工业出版社, 1991年 4月。
- Gorbaty M. L. Fuel, 1994, 73: 1819~1827.
- Wojtowicz M. A., Pels J. R., Moulijn J. A. Fuel, 1995, 74: 507~516.
- Pohl J. H., Sarafim A. F., 16th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1997: 491.
- 冯波, 刘皓, 袁建伟, 林志生, 刘昌杰. 化工学报, Vol. 46: 717~724.
- 郑守忠, 曾东, 蔡崧. 煤颗粒流化床脱挥发份的实验研究. 热能动力工程, 1998, 13(6).
- Hayhurst A. N., Lawrence A. D. Combustion and Flame, 1995, 100: 591~604.
- Lee K. J., Suh D. J., Park S., Park D. Fuel, 1993, 72: 935~939.
- Cai H. Y., Guell A. J., Chatzakis I. N., Lim J. Y., Dugwell D. R. and Kandiyoti R. Fuel, 1996, 75: 15~24.
- G. G. de Soete. Proceedings of The 5th Int. Workshop on N_2O Emissions, 1992: 199~222.

(渠源 编辑)

jiang Industrial University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power). - 1998, 13(6). - 427 ~ 428

The shortcomings of a straight tube Rijke type pulsating combustor are analysed. Through the use of contraction at two ends successfully realized is the coal pulsating combustion of a Rijke - ZT type pulsating combustor for a combustion chamber with a diameter of 1 meter and length-diameter ratio of 4.5. This leads to the preliminary resolution of the problem of creating a large-sized Rijke type pulsating combustor.

Key words pulsating combustion, Rijke type pulsating combustor, Rijke-ZT model pulsating combustor

煤焦特性及其 N_2O 生成影响因素的实验研究 = **An Experimental Study of Coal Char Properties and Its N_2O Generation Influencing Factors** [刊, 中] / Zeng Dong, Zheng Shouzhong, Cai Song (Southeastern University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power). - 1998, 13(6). - 429~ 431

The pyrolysis of two kinds of coal and coke combustion test has been conducted on a fluidized bed. Studied is the effect of coal type, particle diameter and pyrolysis conditions on coal char properties and N_2O conversion rate. The results of the study show that with the exception of the particle diameter both the coal type and pyrolysis conditions have a marked effect on N_2O conversion rate of N in the coal char. Key words coal char, nitrous oxide, pyrolysis, combustion

流化床锅炉床下点火装置的设计 = **The Design of an Ignition Device under a Fluidized Bed Boiler Bed** [刊, 中] / Yang Jialin, Chi Yong, Jiang Xuguang, et al (Zhejiang University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power). - 1998, 13(6). - 432~ 434

The superior advantages of an ignition mode under a fluidized bed boiler bed are listed. Presented are the design method and procedures of a pre-combustion cylindrical ignition device. In connection with practical applications some optimum design schemes have been proposed. Key words ignition device, fluidized bed, boiler start-up, burner, pre-combustion chamber

一种燃气轮机模块化非线性仿真模型 = **A Modularized Non-linear Simulation Model for Gas Turbines** [刊, 中] / Su Ming, Chen Delai, Zhang Yuanwei, et al (Shanghai Jiaotong University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power). - 1998, 13(6). - 435~ 437

Proposed is a method for setting up a gas turbine modularized simulation model based on typical components and segments or links. This method allows to avoid the iteration in differential equation right function calculation and simplify the simulation calculation flow process, thus enhancing the flexibility and universality of the model. Through tests and measurements it is found that the totally nonlinear simulation model set up with the help of the above-cited method can realize a realtime simulation on a 486 PC. Key words gas turbine, system simulation, modularized modeling

四边对流换热的内含热源各向同性矩形域稳态热传导解析 = **Anisotropic Rectangular Domain Steady-state Heat Conduction Analysis of Four-side Convection Heat Exchange in the Presence of an Internal Heat Source** [刊, 中] / Zhang Chengzong, Wang Anwen (Naval Academy of Engineering) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power). - 1998, 13(6). - 438~ 440

Through an analytic solution of steady-state heat conduction of anisotropic rectangular domain in the pres-