

流化床燃煤过程降低 N_2O 排放措施评述

(东南大学热能工程研究所) 周浩生

(华中理工大学) 陆继东 周 琥 曾振平 刘德昌

摘 要: 控制氧化亚氮(N_2O)的排放量是流化床燃烧技术中重要的环节。本文评述了近年在该研究领域的新进展, 主要包括燃烧过程控制、 N_2O 再燃、分段燃烧、催化剂燃烧、生物质与混煤燃烧等。最后指出流化床污染物排放必须实现对 NO 、 N_2O 和 SO_2 联合优化控制。

关 键 词: 流化床燃烧; 氧化氮; 排放控制

中图分类号: TK229.66; TQ534

文献标识码: A

1 前言

流化床燃烧技术近年来发展迅猛, 在电厂发电中的地位得到了明显的加强, 如法国 Provence 25 万千瓦的循环流化床锅炉已于 1995 年投入运行, 这是目前世界上运行中最大的循环流化床锅炉; 国外下一步计划是研制 40 万、60 万千瓦的循环流化床锅炉, 可以预计在 21 世纪的头十年是循环流化床锅炉大型化的十年, 它将对传统的煤粉锅炉提出挑战。

随着流化床燃烧技术研究的深入, 发现它同其它燃烧技术相比虽然 NO_x 、 SO_x 排放浓度低, 但另一种污染物 N_2O 的排放浓度相对较高。由于 N_2O 对温室效应有巨大作用, 所以, 流化床燃烧技术是否是真正高效的洁净煤

技术, 从目前的研究来看, 基本上决定于对 N_2O 排放的控制能否满足日益严格的环保要求。也就是说, 流化床中 N_2O 的控制对它的发展有着决定性的作用。

近年来, 从事流化床工作的研究人员从不同的角度研究了各种控制措施, 取得了大量的成果。本文对这些工作试图加以总结和提出看法。

2 降低排放的措施

2.1 燃烧过程控制

2.1.1 提高燃烧温度

N_2O 随温度上升而迅速减少得到了所有研究者的认可。但温度提高后产生的负面效应也是显著的: 温度提高后造成热力型 NO_x 增加; 石灰石脱硫效率降低, SO_2 排放浓度增加, 研究发现当温度从 1120 K 上升到 1220 K, SO_2 排放浓度上升 2 倍以上。燃烧工况恶劣, 容易产生结焦和硫化物对炉体产生腐蚀, 对锅炉材料等提出更高的要求, 从而提高制造成本。另外, 对于含氮量高的优质煤, 仅提高燃烧温度, N_2O 浓度并不能降低到满意的程度。因此, 提高运行温度必须遵循两个基本原则: 不能升温太高, 以免 NO_x 生成太大和保证石灰石的高效率脱硫。

适当提高运行温度在我国现有的条件下是个较实际的措施。对于难燃烧的无烟煤、煤矸石等提高运行温度可以保证着火及燃烧的稳定性, 提高燃烧效率等。

2.1.2 改变锅炉的结构形式

多粒子流化床锅炉是将循环流化床与鼓泡床结合起来的新型流化床, 其设计是主燃烧室以较大的流化速度运行, 出主燃烧室的颗粒进入以鼓泡床运行的副燃烧室。其优点是降低运行温度和过量氧率, 并使每 MJ 燃料的 NO_x 和 N_2O 排放降至 10 mg 以下。Wojtowicz (1994) 提出了燃烧过程中低 NO_x , 高 N_2O 和尾部控制 N_2O 的锅炉形式方案。在燃烧室前部为矮的、稀相段形式的鼓泡床, 燃料在此加入但不添加石灰石, 形成富燃料区。后室通过溢流堰与前室隔开, 注入二次风和焦碳而形成富氧区。在后室的上部加入石灰石和形成旋流的切向三次风。该种形式流化床的特点是石灰石仅在富氧的后室中加入, N_2O 在二次燃烧和催化作用下分解而实现对 N_2O 排放的控制。该形式锅炉运行的困难在于要求有丰富的操作经验和很高的运行水平, 能够均匀加煤、合理地调节各次风量比等。

2.1.3 煤种选择

煤种选择指的是选择 N_2O 排放趋势小的煤种; 对 N_2O 排放

收稿日期: 1998-09-22; 修订日期: 1999-05-30

基金项目: 博士后科学基金资助项目

作者简介: 周浩生(1968-), 男, 江苏江阴人, 主要从事流化床流体力学与污染控制的研究. 通讯处: 210096 南京东南大学热能工程研究所

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

趋势大的煤种采用适当措施如动力配煤等进行处理以使 N_2O 排放减少。根据大量的研究结果,煤中含氮量、煤热值和煤含碳量是最重要的因素。含氮、含碳量高的煤,其氮氧化合物的排放趋势也高,对这样的煤,应该需要采取适当的措施控制氮氧化合物的排放。但由于目前我国流化床大多数以劣质煤、难燃煤和煤矸石等为燃料,其 N_2O 的排放量不会太高。

2.2 N_2O 再燃烧技术

2.2.1 前期燃烧

前期燃烧是指在燃烧室中喷入燃料燃烧而除去 N_2O 的方法。Rutar(1996)在一个实验室规模的小型搅动床反应器上进行了实验,将含有 N_2O 的烟气与 H_2 -空气等混合后喷入燃烧室,当烟气中 N_2O 的初始浓度为 $393 \times 10^{-6} \sim 687 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$, 燃烧室温度 $1080 \text{ K} \sim 1370 \text{ K}$, 气体中氧为 $3.3\% \sim 4.8\%$ 时,五种气体对降低 N_2O 的顺序为: $H_2 > CH_4 > C_2H_4, C_2H_6 > CO$ 。当燃料空气比近似等于 1.1 时, N_2O 的排放量最低。Marban(1996)在实验室规模的小型流化床上进行的实验发现,当在布风板上部 0.1 m 处注入甲烷和丙烷时,火焰燃烧温度分别提高了 167 K 和 217 K, 气体燃料与氧的比例为 0.83 时, N_2O 的转化率达 99%, 火焰中 N_2O 的分解速度是空床中的 10 倍。

2.2.2 后期燃烧

后期燃烧是指在燃烧室后部将烟气温度提高,利用 N_2O 的高温分解特性去除 N_2O 的方法。Gustavsson(1995)研究了在旋风分离器中喷入液化石油气、煤粉、木粉、木屑和柴油,研究发现当旋风分离器出口温度达到 1220 K 时, O_2 量为 5%, N_2O 的排放量从 $295 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ 降低至 $59 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$, O_2 量为 2% 或 3.5% 时,

N_2O 的排放量降低至 $19.6 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$, 但 NO 的排放量却增加。对煤粉和木粉,在 O_2 为 2% 时,温度每上升 100 K, NO 约降低 $67 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$, 而对 CO 和 SO_2 的排放无明显影响。

前、后期燃烧实际上为 N_2O 再燃烧技术,它对降低氮氧化合物的排放是有效的,但在实际应用中需要考虑喷入再燃气体的经济性;旋风分离器在喷入天然气燃烧后的安全性;旋风分离器中燃烧产生的大量热量对锅炉整体运行特性的影响等都值得继续研究。

2.2.3 分段燃烧

2.2.3.1 二段燃烧

二段燃烧是流化床燃烧中最常采用的方法,它实际上是通过降低密相床中 O_2 的浓度来降低氮氧化合物的排放,但 O_2 降低量太多会降低脱硫和燃烧效率。Shimizu(1991)研究发现二段燃烧中一次风率在 0.9 ~ 1.0 时对氮氧化物排放的影响最大,对挥发份含量高、中、低的三种煤的燃烧实验发现一次风率提高, NO_x 和 N_2O 的排放量均增大;分段燃烧时 SO_2 和 CO 的排放也有不同程度的下降,因此它是一种安全可行的燃烧方式。但是有关一、二次风量的分配对不同煤种的适应性还有待研究。

2.2.3.2 三段燃烧

平间利昌等(1997)提出了改进的三段燃烧法。试验在实验室规模的鼓泡流化床燃烧台上进行,研究发现两个主要的因素决定了对氮氧化合物的影响,即稀相段温度和一次风与总风量以及二次风与二次燃料的当量比(实验用气体为丙烷)。当鼓泡床上部温度保持在 1120 K,风量比分别为 0.8 ~ 0.85 和 0.7 左右时,与单级燃烧相比较, N_2O 和 NO_x 分别降低至 1/10 和 2/5。

2.2.3.3 反分级燃烧

Lyngfell(1995)提出了分级燃烧的概念。反分级燃烧采取一次风量达 80%, 无二次风,其余 20% 的风量在旋风分离器后加入。实验在 12 MW 的循环流化床实验台上进行,发现 O_2 在燃烧段的上部降低而下部提高, N_2O 和 NO 的排放量分别为 $49 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ 和 $53.6 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ 。这种燃烧方式对脱硫没有任何影响。但燃烧效率却降低了 2%, 另外燃烧段上部的过氧对炉体的影响还有待于研究。

流化床分级燃烧的许多技术可借鉴煤粉炉分级燃烧中许多成熟的技术,寻找在流化床燃烧特殊环境下的特征,是降低氮氧化物排放和提高燃烧效率的有效手段。

2.3 催化剂燃烧

2.3.1 灰渣的催化

流化床燃烧灰渣的组成主要由原煤的特性所决定,研究证实灰渣对 NO_x 和 N_2O 的分解作用是显著的。对原煤和去灰的褐煤及无烟煤在流化床燃烧后成分分析表明:在 770 K ~ 1170 K 的燃烧温度范围内,灰份的催化作用减少了燃料氮向氮氧化合物的转化。因此,利用灰渣的循环也是降低 NO_x 、 N_2O 排放的一种手段。

2.3.2 金属氧化物催化

Miettinen(1991)通过实验研究了流化床燃烧中不同金属氧化物对 N_2O 的分解作用的能力,排序为 $Fe_3O_4 > Fe_2O_3 > CaO > MgO > Al_2O_3 > CaSO_4 > SiO_2$ 。其中,钙氧化物是流化床燃烧中最重要的金属氧化物,目前公认的结论为:它在脱硫的同时,对 N_2O 有一定的分解作用,但 NO 的排放增加。如 Hayhurst(1996)在实验室规模的鼓泡流化床上发现,钙氧化物的存在使 NO_x 增加约 20 倍, N_2O 略有降低。Bonn(1995)等则发现 CaO 对 N_2O 几乎没有影响。产生不同结果的原因主要

有两点: 操作条件的差异, 主要是燃烧温度、钙硫比、过量氧率、煤种等; 其次是 CaO 的特性, 主要是所含的成分。催化剂降低氮氧化物排放的效率相当高, 但离工业应用尚需一段时间。

2.3.3 选择性非催化还原 (SNCR)

SNCR 最常用的还原剂为氨和尿素。Shimizu (1991) 在单级燃烧中距离布风板 0.78 处加入 NH₃, 当炉温高于 1123 K 时, N₂O 增加了 $39 \times 10^{-6} \sim 59 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ 。在二次风上部喷入 NH₃ 时, NO_x 降低, 而 N₂O 同样上升。在密相床中喷入 NH₃, NO_x、N₂O 的排放量均提高 $19.6 \times 10^{-6} \sim 29.5 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ 。一些研究则发现燃烧温度、添加剂、喷氨速度和喷入点等对 N₂O 的排放均有影响, N₂O 的生成与 NO 的分解比大致为 5%~50%。

实际生产中使用 NH₃ 还会引起其它一些问题, 如喷入过量 NH₃ 会导致其排放量增加, 而产生新的污染, 储存、处理和运输等都会出现新的问题。因此, SNCR 方法在流化床燃烧中降低 N₂O 的可行性较小。

2.3.4 选择性催化还原 (SCR)

SCR 技术 70 年代起源于日本, 在 NO 的控制中广泛地应用, 但对 N₂O 控制的研究很少。SCR 通常采用的方法是注入 NH₃ 时还加入其它催化剂。常用的催化剂有 Ti, V, W, Mo, Mg, Al, Fe, Na, K, C, Cu 和 V₂O₅ - WO₃/TiO₂, V₂O₅ - MoO₃/TiO₂, MnO_x/Al₂O₃, Pt/CoO_x/SiO₂, Tb - Rh/Al₂O₃, Ce - Pd/Al₂O₃ 等。催化剂对 N₂O 的分解主要要考虑其失活和运行问题。

在流化床燃烧中, 颗粒停留时间长、混合充分、燃烧为低温燃烧这种特定的环境中, 催化剂燃烧有一定的发展前途。

2.4 生物质与煤的混燃

生物质能是人类已利用很久的能源, 它是一种再生能源, 开发利用这种能源对降低煤炭、石油等非再生能源的消耗量有实际意义。研究发现它与煤的混合燃烧能够有效地降低流化床中 N₂O 的排放。华中理工大学流化床课题组在研究中将煤或焦炭与稻谷壳粉粒混合燃烧发现它可以降低燃烧过程中 N₂O 的排放, 且对于同一种煤, 在相同的温度下, 稻谷壳的比例增加, 对 N₂O 的消减能力相应增加, 但随着温度的升高, 这种能力降低。对木屑与煤或焦炭混合燃烧同样可以明显降低 NO_x、N₂O 的排放量, 这种作用对于焦炭燃烧中降低 NO_x、N₂O 的排放相对强些, 同时它也可以降低 SO₂ 的排放。因此, 木屑这种生物质在流化床燃烧中可以同时降低氮氧化物和硫化物的排放。

3 结论

流化床燃烧作为一种高效、低污染洁净煤技术, 它的前途极有可能决定于对 N₂O 排放的控制。革新流化床的结构形式, 改变燃烧方式, 需要有很大的投入, 进行大量的研究工作, 但这是一种必须做的工作; 改善操作条件和对燃烧过程进行严格的控制, 这是目前值得推荐的一种方法, 它存在的难度是对不同的煤种, 控制其工作参数, 如温度、燃烧效率等需要较高的运行水平和管理水平; 增加后燃烧室, 它具有成本低和不破坏床内的燃烧环境, 但经济性方面还值得研究。再生能源与煤的混合燃烧是减少煤这种非再生能源消耗和降低污染物排放的必须值得重视的途径。

燃烧过程中 N₂O、NO 和 SO₂ 的排放强烈地相互依赖, 发展这三类污染物的联合控制技术十分必要, 在目前的技术水平条件下, 与之相关的燃烧工况与污染控制技术, 往往是控制其中一种污染

物的排放, 却提高了其余污染物的排放。寻求适合于流化床燃烧特点的催化剂也是降低 NO_x、N₂O 和 SO₂ 的重要途径。

参考文献

- [1] Johnsson J E, Johansen K D. Reduction of N₂O over char and bed material from CF-BC. 13th International Conference on Fluidized Bed Combustion. ASME, 1995; 859 ~ 869.
- [2] Marban G, Kapteijn F. Fuel-gas injection to reduce N₂O emissions from the combustion of coal in a fluidized bed. *Combustion and Flame*, 1996, 107; 103 ~ 113.
- [3] 平间利昌, 细田英雄. 改良型 3 段燃烧法 (ITS) による気泡流動層装置から N₂O と NO_x 発生量の同時低減—最適操作条件と反応 ツ ミ ュ レ ッ ヨ ン—化学工学论文集, 1997, 23(3): 413 ~ 420.
- [4] Gustavsson L, Leckner B. Abatement of N₂O emissions from circulating fluidized bed combustion through afterburning. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34; 1419 ~ 1427.
- [5] Miettinen H, Stromberg D. The influence of some oxide and sulphate surfaces on N₂O decomposition. 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, 1991; 999 ~ 1003.
- [6] Shimizu T, Tachiyama Y, Souma M. Emission control of NO_x and N₂O of bubbling fluidized bed combustor. 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, 1991; 695 ~ 700.
- [7] Rutar T, Kramlich J C. Nitrous oxide emission control by reburning. *Combustion and Flame*, 1996, 107; 453 ~ 463.
- [8] Lyngfjell A, Amand L E, Lecker B. Low N₂O, NO and SO₂ emissions from circulating fluidized bed boilers. 12th International Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, 1995; 1049 ~ 1057.
- [9] Wojtowicz M A, Pels J R, Moulijn J A. N₂O emission control in coal combustion. *Fuel*, 1994, 73(9); 1416 ~ 1422.
- [10] 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. *Combustion and Flame*, 1996, 105; 511 ~ 527.
- [11] Bonn B, Pelz G, Baumann H. Formation and decomposition of N₂O in fluidized bed boilers. *Fuel*, 1995, 74(2); 165 ~ 171.

(复 编)

液化床燃煤过程降低 N_2O 排放措施评述 = **A Review of the Measures Aimed at Reducing Nitrous Oxide Emissions from a Fluidized Bed Coal-combustion Process** [刊, 中]/Zhou Haosheng (Huazhong University of Science & Technology), Lu Jidong, Zhou Hu (Huazhong University of Science & Technology), et al // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2000, 15(1). -1~3

Nitrous oxide (N_2O) emission control constitutes a key link in the advancement of fluidized bed combustion technology. The present paper reviews the recent advances in this field of study. The main aspects covered include: combustion process control, N_2O reburning, sectionalized combustion, catalytic burning, biomass and coal mixed combustion, etc. The authors point out that an optimized simultaneous control of NO , N_2O and SO_2 emissions is essential for reducing pollutants during the fluidized bed combustion. **Key words:** fluidized bed combustion, N_2O , emission control

再燃燃料中 HCN 对 NO_x 还原的影响 = **The Effect of HCN Components in Fuel Reburned on NO_x Reduction Rate** [刊, 中]/Zhong Beijing, Fu Weibiao (Tsinghua University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2000, 15(1). -4~8

Fuel reburning is one of the major in-furnace measures for reducing NO_x emissions. Through a numerical evaluation of the reburning zone under different air excess coefficients and reburning temperatures a study is conducted of the reburning process with HCN-containing natural gas (CH_4) serving as the fuel being reburned. The results of the study show that the presence of nitrogen-containing components and the operating conditions of the reburning zone have a considerable effect on the NO_x reduction rate. In view of this, when the reburning technology is employed for reducing NO_x emissions, one should strive to optimize the combustion conditions of the reburning zone, depending on existing specific circumstances. Moreover, a proper combustion temperature and excess air coefficient for the reburning zone should also be appropriately selected. **Key words:** fuel reburning, NO_x reduction rate

内旋流流化床颗粒运动的研究 = **A Study of the Particle Movement in an Internal Circulating Fluidized Bed** [刊, 中]/Tian Wendong, Wei Xiaolin, Wu Dongken, (Institute of Mechanics under the Chinese Academy of Sciences), et al // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2000, 15(1). -9~11

Under a relatively low air-feed speed the particle flow of an internal circulating fluidized bed (ICFB) pertains to a dense gas-solid two-phase one. There exist some difficulties in studying the internal circulating flow field, especially the particle velocity field, in case conventional measuring devices are used. As the internal circulating fluidized bed approximates a planar fluidized one, it is possible to utilize the measuring technique of transient planar two-dimensional velocity field (PIV and DPIV) to measure the particle flow field of a certain section of the ICFB. An improved version of the existing DPIV (digital particle image velocimetry) in the lab has been employed to conduct a preliminary research of the velocity field of the ICFB particle movement. This has led to a better understanding and characterization of the particle two-dimensional movement. **Key words:** two-phase flow, fluidized bed, velocity measurement, particle image velocimetry

气固流化床内颗粒的内循环特性的研究 = **A Study of the Internal Circulating Characteristics of Particles in a Gas-solid Fluidized Bed** [刊, 中]/Zhou Yaming, Shen Xianglin (Southeastern China University) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2000, 15(1). -12~14

On the basis of analyzing the cause of the generation of particle internal circulation in a gas-solid fluidized bed further analyzed is the influence on particle internal circulation of the following factors: fluidized gas velocity, static bed layer height and particle diameter and pressure. In case of an increase in the fluidized gas velocity, static bed layer height and particle diameter there emerges an intensification of the particle internal circulation. By contrast, a pressure increase will bring about a weakening of the particle internal circulation. An intensified internal circulation of the particles will result in a drastic increase in oscillation of impulse signal (temperature, concentration and gray scale, etc.) response curves. This can lead to an improvement in the transversal mixing of particles in the fluidized bed. **Key words:** internal circula-