

油页岩流化床燃烧 N₂O 生成特性

乃今, 姜秀民, 吴少华

(哈尔滨工业大学能源学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 在一个直径 20 mm, 高 450 mm 小型热态流化床燃烧试验台上, 进行了不同运行参数对油页岩流化床燃烧过程中 N₂O 排放特性影响的试验研究。试验研究表明, 提高燃烧温度、降低过量空气系数、提高循环倍率和进行炉内石灰石脱硫等可以降低 N₂O 的生成量, 为油页岩循环流化床锅炉的设计与运行提供了基础数据。

关 键 词: 油页岩; 氧化亚氮; 流化床燃烧

中图分类号: X784; TQ534 文献标识码: A

1 引 言

目前人们对于煤燃烧排放 N₂O 的机理研究已经取得了很大的进展, 得出了很多在流化床燃烧中 N₂O 生成随煤种的变化规律。Hiltunen 认为^[2], 褐煤、页岩、木材等劣质燃料中胺是燃料氮的主要形态, 故 N₂O 很少; Bo. Leckner 发现^[3], N₂O 对燃料类型有一定的依赖性, 挥发分含量增多, N₂O 转化率下降。但有关流化床燃烧过程中运行参数对 N₂O 生成的影响的研究鲜见报道, 本文主要针对油页岩流化床燃烧 N₂O 生成特性进行了试验研究。

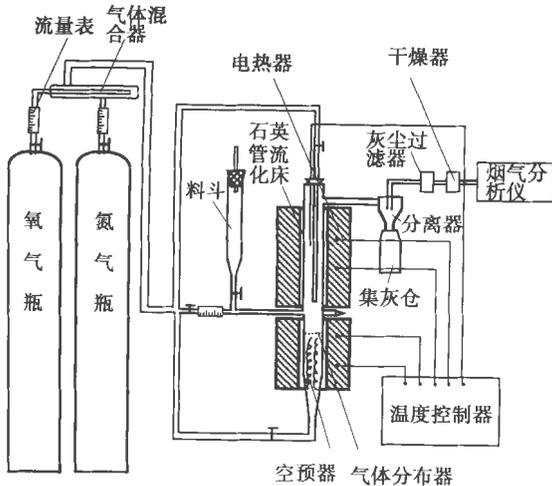


图 1 流化床燃烧试验台

2 试验工况与系统

2.1 试验系统

油页岩的元素与工业分析见表 1, 试验装置见图 1。流化床燃烧试验装置分为送风、给料、流化床本体、加热、温控和烟气分析 6 个主要部分。

表 1 油页岩的元素分析及工业分析

成分	工业分析/ %				元素分析/ %					
	M _{ad}	V _{ad}	A _{ad}	FC _{ad}	Q _{ad.net} /kJ·kg ⁻¹	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}
数值	1.42	12.85	69.48	17.47	7730	20.74	1.76	5.28	0.32	1.000

2.2 试验工况

在流化床内影响 N₂O 生成量的主要运行参数有: 床温、燃料粒径、钙硫比、二次风率和循环倍率。作者在小型试验台上研究了 5 种运行参数对 N₂O 生成量的影响, 详见表 2。

表 2 试验工况

项 目	运行参数变化
床温 / °C	750, 850, 950, 1050
颗粒粒度 / μm	0~300, 300~600, 600~900, 900~1200
Ca/S	4, 36, 5, 6, 8
循环倍率	1, 2, 4, 6, 12
二次风率 / %	20, 30, 40, 50

3 流化床运行参数对 N₂O 生成的影响

3.1 床温的影响

文献[4]研究了温度对 HCN、NH₃ 转化为 N₂O 的影响, 结果表明当温度升高时, 自由基 O、OH、H 的浓度增加, 导致形成 N₂O 所需的 NCO 更易与这些自由基反应产生 NO, 该反应途径为:



NCO 转化为 NO, 使得生成 N₂O 的最主要均相

反应作用减弱:



而使得对 N₂O 分解作用最大的两个基元反应增强:



随着温度升高, N₂O 均相形成反应和均相分解反应的反应速率分别降低和升高, 两者共同作用, 使得油页岩流化床中 N₂O 排放量表现出在床温 850 °C 之前 N₂O 排放量升高, 而在温度超过 850 °C 之后明显降低并稳定的现象。此外, 因 H、OH 基浓度随温度增加而增加, 也进一步促进了 N₂O 均相分解反应的发生。因此, 随着燃烧温度的升高, N₂O 释放量降低, 详见图 2。而第 1 点较低是燃烧不完全的结果。

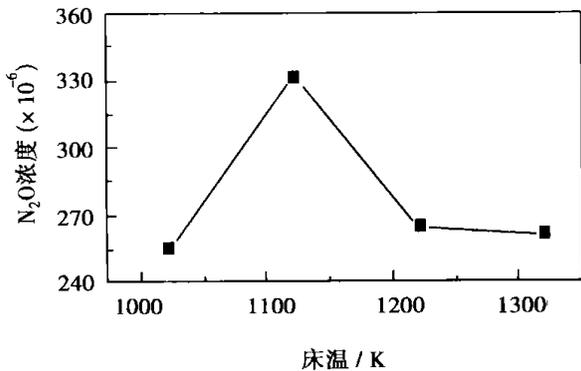


图 2 床温对 N₂O 生成的影响

3.2 颗粒粒径的影响

煤粒尺寸对 N₂O 的排放具有显著的影响, 随颗粒粒度增加而明显减少, 文献[1]也发现了类似的规律。因为粒径大, 煤中挥发分析出的速率小, 因而产生的 N₂O 要少些。当床温增到 900 °C 时, 转化率随煤粒尺寸的变化很小。当温度高于 850 °C 时, 煤粒大小对于 N₂O 的生成量几乎没有影响。因为高温下, 大、小煤粒中的挥发分都能迅速析出和燃烧, 因而差别变小。

本试验中, 床温为 850 °C, 并且由于油页岩的颗粒粒度对油页岩的热解和燃烧特性影响不大, 因而颗粒直径对于 N₂O 的生成没有明显的影响, 如图 3 所示。

3.3 二次风率的影响

图 4 为油页岩流化床中二次风率对 N₂O 生成的影响, 随着二次风率的提高, N₂O 的排放量升高。关

于分级燃烧对 N₂O 排放量影响的研究结果不尽一致, 但都强调与悬浮空间的温度有关。在 800 ~ 950 °C 范围内, 分级燃烧可使 N₂O 和 NO_x 排放量都有不同程度的下降, 认为分级燃烧时, 床层还原气氛相对较强, 焦炭、CO 含量增加, 使 NO_x 还原反应加强, 同时燃料 N 分解产物易于复合成 N₂; 而 N₂O 降低是由于悬浮空间温度升高了 70 ~ 80 °C 使得 N₂O 排放量降低。但文献[7]对 3 种煤的试验结果表明, 随着二次风率的升高, N₂O 的排放浓度均呈轻微上升趋势 (增幅在 20 × 10⁻⁶ 以内, 其原因可能与二次风使床温下降有关)。

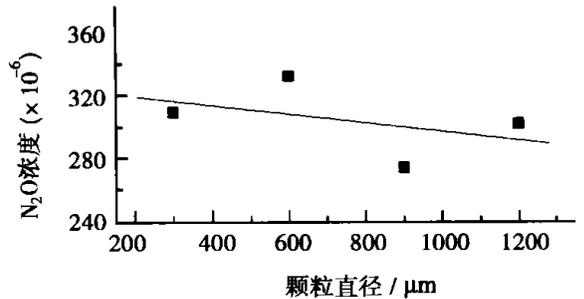


图 3 颗粒直径对 N₂O 生成的影响

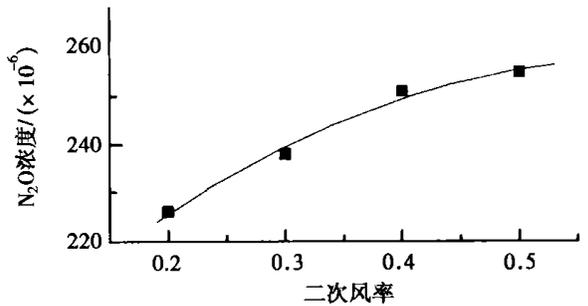


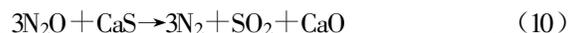
图 4 二次风率对 N₂O 生成的影响

3.4 Ca/S 的影响

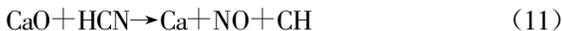
图 5 显示, 在油页岩流化床中加入 CaO 可以在一定程度上降低 N₂O 的生成量。N₂O 浓度的降低主要是因为 CaO 和 CaSO₄ 对 N₂O 的分解有催化作用, 反应式为:



在脱硫条件下, 炉内生成的 CaS 也可对 N₂O 的分解产生催化作用, 并且还能直接还原 N₂O:



此外, CaO 与 HCN 和 NH_3 可以发生下述反应:



这些反应消耗了 HCN 和 NH_3 , 或者说 CaO 改变了 HCN 和 NH_3 通过均相反应生成 N_2O 的路径, 使之不能生成 N_2O , 从而间接地降低了 N_2O 的生成量。

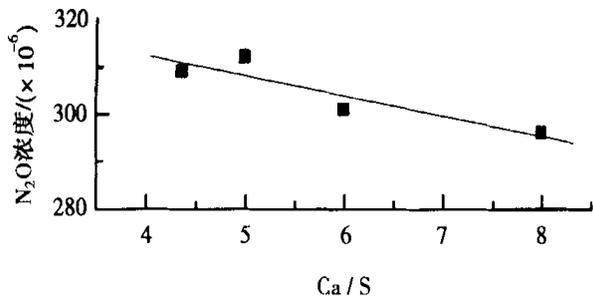


图 5 Ca/S 对 N_2O 生成的影响

3.5 循环倍率的影响

如上所说, 燃料燃烧生成的 N_2O 主要来源于挥发分。当入炉燃料量一定时, 循环倍率的增加实质上是增加了炉膛内的灰分浓度, 油页岩灰分含量很大, 且所含的金属氧化物的种类较多, 这些金属氧化物对于 NO_x 和 N_2O 还原反应起到了一定的催化作用^[6]。油页岩析出的挥发分氮多, 循环灰中剩余挥发分氮少。当燃料进入炉膛后, 挥发分会急剧地向外释放, 残留在灰内部的挥发分氮很少。这样虽然循环灰中的剩余挥发分氮仍可在炉膛内燃烧生成 N_2O , 但是生成量将会很少, 不能够抵消循环灰中金属氧化物对于 N_2O 还原反应的催化作用, 故而随着循环倍率的增加, N_2O 的排放量将会降低, 如图 6 所示。

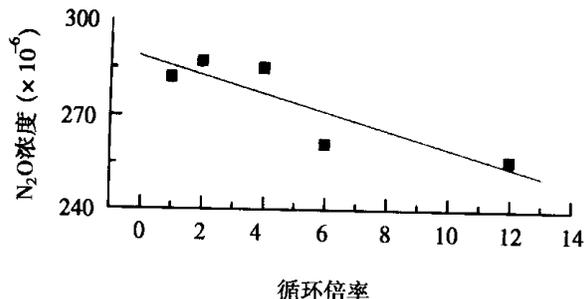


图 6 循环倍率对 N_2O 生成的影响

4 结 论

(1) 随床温的升高, N_2O 均相形成反应和均相分解反应的反应速率分别降低和升高, 两者共同作用, 使得油页岩流化床中 N_2O 排放量表现出在床温 $850^\circ C$ 之前 N_2O 排放量升高, 而在温度超过 $850^\circ C$ 之后明显降低的现象。

(2) 由于油页岩的颗粒粒度对油页岩的热解和燃烧特性影响不大, 因而颗粒直径对于 N_2O 的生成没有显著的影响。

(3) N_2O 的排放量随二次风率的增加而提高。

(4) CaO 对 N_2O 的分解产生催化作用和通过改变 HCN 和 NH_3 均相反应生成 N_2O 的路径, 降低了 N_2O 的生成量。

(5) 循环灰中的剩余挥发分氮仍可在炉膛内燃烧生成 N_2O , 但是生成量不能够抵消循环灰中金属氧化物对于 N_2O 还原反应的催化作用, 故而随着循环倍率的增加, N_2O 的排放量将会降低。

参考文献:

- [1] HAYHURST A N, LAWRENCE A D. Amounts of NO_x and N_2O formed in a fluidized bed combustor during the burning of coal volatiles and also of char[J]. *Combustion and Flame*, 1996, 105 (3): 341-357.
- [2] HILTUNEN M, KILPINEN P, HUPA, et al. N_2O emission from CFB boilers. Experimental results and chemical interpretation[A]. *Proc 11th Int Conf on FBC Ed Anthony E J Montreal* [C]. Canada: ASME Press, 1991. 678-694.
- [3] LECKNER BO, KARLSSON M. Emission from circulating fluidized bed combustion of mixtures of wood and coal[A]. *12th International Conference on Fluidized Combustion* [C]. ASME, 1993.
- [4] KIIPINEN P, HUPA M. Homogeneous N_2O chemistry at fluidized bed combustion conditions; a kinetic fluidize study[J]. *Combustion and Flame* 1991, (85): 94-104.
- [5] 王跃思, 郑循华, 王明星, 等. 气相色谱法检测大气中的 N_2O 浓度[J]. *分析测试技术与仪器*, 1994, (2): 19-24.
- [6] 袁建伟, 冯 波, 蔡学军, 等. 流化床煤燃烧过程中 N_2O 的生成与分解机理的研究[J]. *中国电机工程学报*, 1994, 14(4): 1-4.
- [7] LU YONG, ANTERO JAHKLA, LIKKA HIPINEN, et al. The emissions and control of NO_x and N_2O in pressured fluidized bed combustion[J]. *Fuel* 1992, 71(6): 693-699.

(渠 源 编辑)

calibration standard difference of the model is 1.41. **Key words:** near infrared spectrum, coal rank, on-line monitoring, volatile content

微燃烧器内甲烷催化燃烧的数值模拟 = **Numerical Simulation of Catalytic Combustion of CH₄ in a Micro-burner** [刊, 汉] / ZHONG Bei-jing, HONG Ze-kai (Engineering Mechanics Department, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(6). — 584 ~ 588

By making use of software CHD FLUENT and chemical reaction dynamics software DETCHEM a numerical simulation was conducted of the catalytic combustion of a mixture of CH₄ and air in a micro-burner featuring counter-flow heat exchange. During the calculations only the reaction of CH₄ on a catalytic surface has been taken into account. The stoichiometric ratio of fuel-air mixture is 0.4. Isothermal boundary condition and ambient convection heat-exchange boundary condition have been adopted for the burner outer wall surface. The impact of these two kinds of boundary condition on the burning of combustible fuel-air mixture was compared. Calculation results show that catalytic combustion has made it possible to realize the low-temperature and high-efficiency conversion of CH₄, which cannot be carried out by a conventional method.

Key words: micro-burner, catalytic combustion, numerical simulation

油页岩流化床燃烧 N₂O 生成特性 = **Experimental Investigation on N₂O Emission Characteristics during the Operation of an Oil Shale-fired Fluidized Bed Boiler** [刊, 汉] / DING Nai-jin, JIANG Xiu-min, WU Shao-hua (School of Energy Sources under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(6). — 589 ~ 591

On a small-sized (diameter 20mm and height 450mm) thermal-state fluidized bed combustion test rig an experimental investigation was carried out to ascertain the impact of different operating parameters on N₂O emission characteristics during the operation of a oil shale-fired fluidized bed boiler. The investigation results indicate that an increase in combustion temperature and circulation ratio, a decrease in excess air factor and the desulfurization of in-boiler limestone, etc can be conducive to decreasing N₂O generation quantity. The above finding has provided essential basic data for the design and operation of oil shale-fired circulating fluidized bed boilers. **Key words:** oil shale, N₂O, fluidized bed combustion

鼓泡式烟气脱硫原理性试验台气体流动冷模试验 = **Cold Model Tests of Gas-liquid Flows in a Wet Bubbling Flue-gas Desulfurization Test Rig** [刊, 汉] / ZHONG Zhao-ping, JIN Bao-sheng, LAN Ji-xiang, et al (Education Ministry Key Laboratory of Clean Coal Power Generation and Combustion Technology under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2003, 18(6). — 592 ~ 596

Cold model tests and test results are described of gas-liquid flows in a wet bubbling flue-gas desulfurization test rig. Through the tests it is found that with regard to tube-outside jets the variation of injection pipe bubbling layer height and pressure drop at a bottom seal in three kinds of test tubes is very stable. As for tube-inside jets the injector pressure drop fluctuates dramatically with the change of injection speed and insertion depth of the jet pipe, thus being regarded as very unstable. In view of the above it is recommended to employ tube-outside jets for engineering applications. Measurements were taken of the jet velocity field of jet pipe tube-outside injection at a bottom seal with the use of a PIV (particle imaging velocimetry) instrument. It was discovered that in a gas-liquid fully mixed zone the motion trajectory of the gas bubbles are very complicated with a large quantity of vortex groups being formed accompanied by an intensive perturbation of gas-liquid. When the speed is in excess of 16 m/s, the vortex groups mainly appear in the neighborhood of tube walls and the intermediate gas-liquid assumes the form of surge waves, which is very unfavorable for gas-liquid contact. **Key words:** bubbling, flue gas desulfurization, gas-liquid flow, cold model test, particle imaging velocimetry

船用汽轮机冷态启动过程中热膨胀的研究 = **A Study of Thermal Expansion in the Cold-state Startup Process of a Marine Steam Turbine** [刊, 汉] / LIU Shu-yi, LI Jian-zhao (Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China,