

燃煤锅炉再燃技术中再燃燃料的特性与选择

方 斌, 罗永浩, 陆 方, 冯琰磊

(上海交通大学 机械与动力工程学院 热能工程研究所, 上海 200240)

摘 要: 论述了燃煤锅炉再燃技术中使用煤、油、烃类气体以及生物质等不同再燃燃料时的再燃反应机理及特性, 分析比较了各种燃料在特定燃烧条件下还原 NO_x 的效果, 并总结了再燃燃料的选取原则。

关 键 词: 再燃; NO_x; 再燃燃料; 还原

中图分类号: TK229. 6

文献标识码: A

1 引 言

再燃技术作为一种先进的低 NO_x 燃烧技术, 已在国外展开了广泛研究, 而在国内, 随着我国国民经济的快速增长以及对环保要求的不断提高, 发展前景也十分广阔。所谓再燃技术 (Reburning Technology) 是指在炉膛内设置二次燃料欠氧燃烧的 NO_x 还原区段, 以控制 NO_x 的最终生成量的一种“准二次措施”, 该技术因此也称为炉内燃料分级燃烧技术, 具体介绍请参阅文献 [1, 11]。

再燃反应机理极为复杂, 影响再燃效果的因素也很多, 包括锅炉的燃烧工况以及一次燃料和再燃燃料的特性。其中, 再燃燃料的特性对再燃效果影响显著^[2]。再燃燃料的选择范围很广, 包括固体燃料 (煤、生物质)、液体燃料 (油) 以及气体燃料 (天

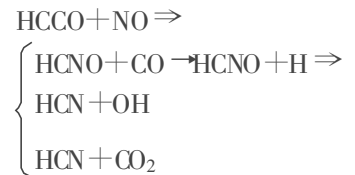
然气和其它烃类气体)。不同种类的再燃燃料在还原 NO_x 过程中由于其反应特性各不相同, 生成的还原中间产物不同, 因而它们的再燃效果以及适用的燃烧工况也明显不同。因此, 根据特定的燃烧工况以及现有的资源条件, 合理地选择再燃燃料对于经济有效地降低 NO_x 的排放就显得至关重要。

2 烃类气体再燃燃料的反应机理及其特性分析

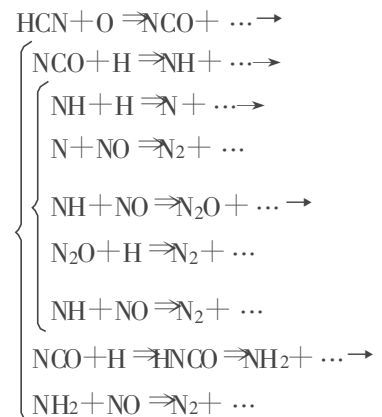
不同特性的再燃燃料对 NO_x 的破坏机理是不同的。烃类气体燃料已被认为是最有效的再燃燃料, 这是因为气体燃料的组分中氮、硫以及灰份含量最少, 它本身不会加重 NO_x 的排放水平, 也不会产生腐蚀性化合物; 气体燃料会比其它燃料产生更多活泼的碳氢离子团并与 NO_x 发生还原反应; 气体燃料比固体燃料和液体燃料的反应能力强, 其生成 XN (NO、HCN、NH₃ 等) 基团的反应时间极短, 有利于还原过程的提高和 NO_x 还原反应的进行深度^[3]; 气体燃料的燃尽程度很高, 在燃尽区不会残留大量未燃尽焦炭物质从而导致排放恶化, 而且燃尽风送入炉膛后, 燃尽

区的低温足以使未完全燃尽的气相物质充分氧化燃烧^[3]。

法国 CNSRS 大学燃烧实验室对乙炔 (C₂H₂)、乙烯 (C₂H₄) 和丙稀 (C₃H₆) 等烃类燃料的再燃反应机理进行了数值模拟和实验研究^[4-6], 得出了烃类燃料还原 NO_x 的一系列主要反应方程式。烃类气体首先会在富燃料条件下反应生成中间产物 HCCO, 该物质对 NO_x 还原至关重要, 具体反应途径有两条:

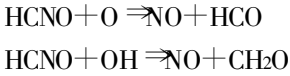


生成的中间产物 HCN 继续反应还原 NO_x, 并最终生成氮气 (N₂):



与此同时, HCCO 还原 NO 后的中间产物 HCNO, 除了一小部

分与 H 离子反应生成 HCN 外, 其余大部分将会与 O 及 OH 离子反应而重新生成 NO, 反应机理如下所示:



因此, 上述反应在一定程度上影响了 HCCO 还原 NO 的能力, 所以 HCCO 与 NO 的第二条反应途径的还原效果更为明显。

各种烃类燃料还原 NO_x 的特性也存在一定差异。Rafael Bilbao 等人对各种气体再燃燃料(天然气、甲烷、乙烷、乙烯、乙炔)在各种燃烧工况下还原 NO_x 的效果进行了实验研究⁷⁾, 分析比较了这些气体燃料在相应燃烧条件下还原 NO_x 的能力。

当天然气和甲烷作为再燃燃料时, 它们还原 NO_x 的能力和趋势基本相同, 而天然气的还原效果比甲烷更佳。这是因为天然气的主要成份是甲烷(含量超过 90%), 因而在再燃过程中它们的效果极为相似, 包括氧化起始温度以及碳氢离子团的形成; 此外, 天然气中还含有一定量的乙烷, 乙烷作为再燃燃料时, 氧化温度较甲烷低, HCN 中间产物的生成量也较甲烷高, 故还原效果也较甲烷好。实验比较了在相同再燃温度(1 000 °C 和 1 100 °C)下, 天然气、甲烷和乙烷这 3 种再燃燃料的最终 NO_x 生成量: 在空气过量系数(SR)较大, 氧浓度较高时, 与甲烷和天然气相比较, 使用乙烷作为再燃燃料对 NO_x 的还原没有明显的改进; 当空气过量系数(SR)值较小时, 乙烷对 NO_x 的破坏作用最为明显, NO_x 最终排放量最少。

乙烯作为再燃燃料, 尤其在低温情况下(900 °C 左右), 其还

原 NO_x 的效果和乙烷极为相似。因为在乙烷和乙烯的再燃反应过程中所产生的碳氢离子团的活性相当。

而乙炔作为再燃燃料, 具有与上述再燃燃料明显不同的特性。图 1 实验数据给出了各种再燃燃料还原 NO_x 的效果与再燃反应温度的关系。可见, 在 1 000 °C 的低温情况下, 乙炔对 NO_x 的破坏作用最为明显, 对于乙炔, 即使是在很低的温度下(600 °C), 还原反应仍可进行。其它一些学者对烃类气体燃料的氧化反应进行研究后也认为选择乙炔作为再燃燃料时再燃的反应温度无需很高^[8~9]。

从图 1 数据可以看出, 在较低温度条件下(低于 1 100 °C), 各种再燃燃料对 NO 的还原效果依次是: 乙炔、乙烯、乙烷、天然气和甲烷, 而此顺序恰好与这些烃类气体的氧化顺序相同。因此, 根据实验结果, 可以把上述这些再燃燃料进行归类: 天然气和甲烷归为一类, 而乙烷和乙烯归为一类。这两类再燃燃料对 NO 的还原特性基本相当。而作为唯一有效的低温再燃燃料——乙炔却显示出明显不同的反应特性。

可见, 再燃燃料的选择除了考虑经济性和可行性, 还需要考虑运行温度等燃烧工况对再燃效果的影响。尤其在低温条件下, 再燃燃料对再燃的影响作用区别

很大。考虑到经济性和现实性, 天然气被广泛采用作为再燃燃料, 但从图 1 实验数据可见, 当运行温度低于 1 000 °C 时, 天然气对 NO_x 的破坏作用明显减弱, 而甲烷也具有相似的趋势。因此选择天然气和甲烷作为再燃燃料只有在高温条件下效果才明显; 当选择乙烷和乙烯作为再燃燃料时, 可以适当降低对温度的限制, 当温度降低到 900 °C 时, 还能明显观察到它们对 NO_x 的还原效果; 而最好的低温再燃燃料应该是乙炔, 即使是在很低的温度(600 °C)时, 还原作用仍较明显。此外, 实验还证明当再燃燃料投入量较少时, 乙炔也被认为是最有效的, 这就意味着在某一特定温度下, 使用乙炔比其它烃类燃料更少的量来达到相同的 NO_x 还原效果。

3 固体和液体再燃燃料的反应机理及其特性分析

除气体燃料外, 液体燃料油、固体燃料煤甚至木材稻草等优质生物质也可用作再燃燃料。固体燃料再燃机理与气体燃料并不完

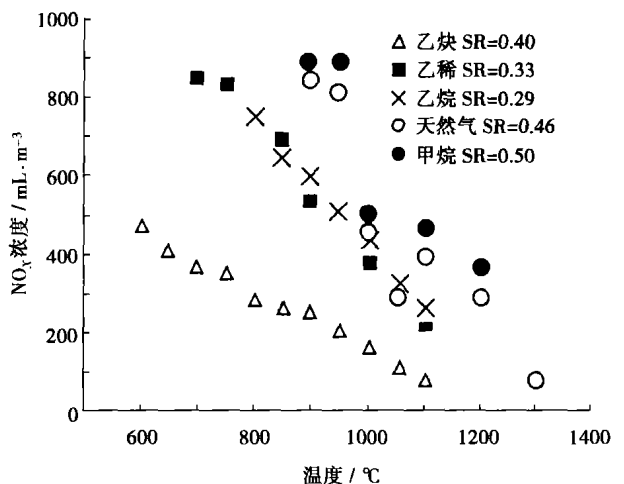
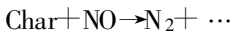


图 1 不同温度下各种气体燃料再燃效果比较

全相同, 它对 NO_x 的破坏作用包括挥发份对 NO_x 的均相气体再燃和焦炭的异相再燃。煤的挥发份组分也主要是 CH_4 、 C_2H_2 和 C_2H_4 等烃类物质, 因此, 煤的挥发份均相反应机理与上述的烃类燃料的再燃机理相似; 此外, 挥发份析出后的焦炭在富燃料条件下也会与 NO 发生异相还原反应, 其反应方程可简述为^[10]:



一般认为, 均相反应较异相反应的还原效果更为明显^[3, 11], 它在固体燃料的再燃过程中占主导地位, 再燃的关键是其挥发份必须迅速得到释放, 且在再燃区获得均匀分布和混合。而近来也有研究认为对于烟煤, 异相反应机理在再燃过程中占主导地位^[12]。

可用作再燃燃料的煤种主要有褐煤和烟煤, 而无烟煤用作再燃燃料, 由于其挥发份含量较少, 燃尽效果不佳, 一般不被采用^[3]。选用固体再燃燃料的关键是尽量选用高挥发份燃料, 同时应把固体燃料磨成超细颗粒, 以增大反应的表面积, 加快挥发份的析出和完全燃烧, 并且提高活性基团的产生速率^[3]。煤作为再燃燃料, 其最大的优点在于它的经济性和在燃煤电厂中使用的方便性; 其缺点是再燃区中的未燃尽焦炭进入燃尽区后会被氧化而重新生成 NO_x , 使 NO_x 的还原效果陡降, 同时煤作为再燃燃料由于焦炭的未充分燃尽, 其飞灰可燃物含量也较高, 影响排放质量^[2~3]。Wendt 认为在煤粉再燃过程中^[13], 作为还原 NO_x 的中间产物 HCN 被破坏分解得更快, 这一点对再燃区中 NO_x 的还原意义重大。

对于固体再燃燃料, 再燃效果不仅包括 NO_x 的最终排放量, 而再燃燃料的充分燃尽以及排烟中的飞灰含炭量也应予以考虑。固体燃料的再燃效果与其挥发份物质的含量密切相关。燃料的挥发份含量越高, 对 NO_x 的还原能力以及再燃区燃料的燃尽程度也就越好^[3, 14]。K. R. G. Hein 等人对不同挥发份含量的各种再燃燃料还原 NO_x 的效果进行了实验分析与比较^[3]。实验涉及的燃料主要包括无烟煤(挥发份含量 12%)、烟煤(挥发份含量 32%)、稻草等优质生物质(挥发份含量 75%)、轻质燃油和天然气(挥发份含量 100%)。

研究发现, 燃料对 NO_x 的还原能力以及在再燃区的燃尽率都与其挥发份物质的含量密切相关, 再燃燃料的挥发份含量越高, 还原 NO_x 效果越好, 再燃区燃尽程度也越高; 稻草作为再燃燃料其挥发份含量高达 75%, 燃尽效果较好, 还原 NO_x 能力也很出色; 轻质燃油(100%挥发份)也具有同样的趋势, 而且由于其挥发份含量最高, 混合状况好且挥发份的停留时间较长, 再燃效果明显优于稻草, 但轻质燃油在欠氧燃烧时, 会析出焦炭, 从而影响燃尽^[2]; 挥发份含量 32% 的细颗粒烟煤作为再燃燃料, 当空气过量系数大于 0.8 时, 燃尽率较高, 接近 99%, 此时还原 NO_x 能力也较强, 而当空气过量系数值减小时, 再燃效果迅速下降; 无烟煤作为再燃燃料, 由于其挥发份含量太低, 很难实现充分燃尽, 再燃效果不理想。再燃燃料的未完全燃尽成份(主要是燃料中的煤焦)进入燃尽区后, 在燃尽区的低温富氧环境下被燃尽风氧化而重新生成

NO_x , 从而影响了再燃的效果。因此, 再燃燃料的挥发份含量对于确保再燃效率, 降低 NO_x 的最终排放量意义重大。

实验也证明了对于固体再燃燃料, 颗粒大小对再燃效果的影响也很大。再燃燃料的颗粒大小对于燃料的燃尽、 NO_x 的还原效果以及飞灰的排放十分重要: 燃料的颗粒越细, 燃尽程度越高, 还原 NO_x 效果越好。因为颗粒尺寸越细, 燃料颗粒表面积越大, 挥发份析出及反应速度越快, 可燃气体在再燃区中的停留时间也越长; 当燃料颗粒尺寸过粗, 不仅影响还原效果, 而且再燃燃料的残余焦炭进入燃尽区后仍无法充分燃尽, 飞灰中的可燃物质增加, 导致排放恶化。因此, 对于固体再燃燃料, 颗粒度越细, 再燃效果越好, 越接近气体再燃的效果。

4 结 论

由于各种再燃燃料的本身性质、价格、储量以及燃烧反应特性各不相同, 再燃燃料的选择对于整个再燃烧过程的效率、污染物排放的控制以及运行经济性影响重大。

煤粉用作再燃燃料, 价格低廉, 且在燃煤锅炉上应用方便, 但它对煤粉挥发份含量及颗粒要求较高, 且存在排放时飞灰含炭量过高等问题; 高挥发份的优质生物质作为再燃燃料还原 NO_x 效果也很明显, 且价格低廉, 在我国农村资源储量极为丰富, 有很大的发展应用潜力; 油作为再燃燃料效果介于固体燃料和液体燃料之间, 但其价格却远高于固体燃料, 而且油在欠氧条件下, 也存在燃尽问题, 因此应用受到一定限制; 乙炔、乙烯和乙烷等烃类气体再燃效果很好, 尤其在低温条件

下,对 NO_x 的还原效果明显优于天然气和甲烷,但是由于这些燃料大多为昂贵的化工原料,且在自然界很难直接提取应用,故使用规模大大受到限制,一般只适用于特殊要求的燃烧工况(如低温燃烧);在正常的燃烧工况下天然气和甲烷的再燃效果已十分理想。随着“西气东输”工程的进行,天然气必将日益得到广泛引用,而且由于天然气较为昂贵的价格,直接作为一次燃料用于锅炉燃烧可能性不大,但用作再燃燃料来降低 NO_x 排放却很有意义,值得大力发展和政策扶持。

总之,应具体情况具体分析,全面考虑社会效益和经济效益,综合分析燃煤锅炉的性能和实际运行工况,现有技术经济条件、资源条件以及产业和环保政策,选择最佳的再燃燃料,以达到优化利用资源和环境保护的目的。

参考文献:

[1] 徐华东,罗永浩,王恩禄,等.再燃技术及其在我国的应用前景[J]. 动力工程, 2001, 21(4): 1320-1323.
 [2] SMART J.P, MORGAN D.J. Effectiveness of multi-fuel reburning in an internally fuel-staged burner for NO_x reduction, International flame research foundation [J].

Fuel, 1994, 73(9): 1437-1442.
 [3] KICHERER A, SPLIETHOFF H, MAIER H, et al. The effect of different reburning fuels on NO_x-reduction[J]. Fuel, 1994, 73 (9): 1443-1446.
 [4] DAGAUT P, LECOMTE F, CHEVAILLER S, et al. Experimental and kinetic modeling of nitric oxide reduction by acetylene in an atmospheric pressure jet-stirred reactor[J]. Fuel, 1999, 78: 1245-1252.
 [5] DAGAUT P, LECOMTE F, CHEVAILLER S, et al. The reduction of NO by ethylene in a jet-stirred reactor at 1 atm; experimental and kinetic modeling[J]. Combustion And Flame, 1999, 119: 494-504.
 [6] DAGAUT P, LUCHE J, CATHONNET M. Experimental and kinetic modeling of the reduction of NO by propene at 1 atm [J]. Combustion And Flame, 2000, 121: 651-661.
 [7] RAFAEL BILAO, ANGEL MILLERA, MARIA U, et al. Evaluation of the use of different hydrocarbon fuels for gas reburning[J]. Fuel, 1997, 76(14/15): 1401-1407.
 [8] MILLER J A, MITCHELL RE, SMOOKE M D, et al. Toward a comprehensive chemical kinetic mechanism for the oxidation of acetylene; comparison of model predictions with results from flame and shock tube experiment [A]. Nineteenth Symposium (International) on Combustion[C]. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1982. 181-196.

[9] TAN Y, DAGAUT P, CATHONNET M, et al. Natural gas and blends oxidation and ignition: Experiments and modeling [A]. Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion[C]. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1994. 1563-1569.
 [10] HILL S C, DOUGLAS L SMOOT. Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems [J]. Progress in Energy and Combustion Science 2000, 26: 417-458.
 [11] GLASS J W, WENDT J O L. Mechanisms governing the destruction of nitrogenous species during the fuel rich combustion of pulverized coal[A]. Nineteenth Symposium (International) on Combustion[C]. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1982. 1243-1251.
 [12] OSTBERG M. Model of the coal reburning process[A]. Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion [C]. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1998.219-226.
 [13] WENDT J O L, STERNLING C V, MATOVICH M A. Reduction of sulfur trioxide and nitrogen oxides by secondary fuel injection[A]. Fourteenth Symposium (International) on Combustion[C]. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1973. 897-904.
 [14] 钟北京, 施卫伟, 傅维标. 煤再燃过程中燃料特性对 NO 还原的影响 [J]. 燃烧科学与技术, 2001, 7(2): 115-119.

·信息介绍·

国外核电技术

1 立陶宛核电比重居世界首位

国际原子能机构日前公布 2002 年立陶宛核能发电在全国发电总量中所占比重为 80.1%, 是世界上最高的, 而全世界核电 2002 年只占全部发电量的 16%。立陶宛生产核电的伊格纳利纳核电站是前苏联建造的, 其反应堆存在安全隐患, 2002 年 6 月立陶宛与欧盟就关闭伊格纳利纳核电站达成了协议。

2 保加利亚将建巴尔干半岛最大核电站

保加利亚将在 2004 年恢复总装机容量 4 000 MW 的贝利内核电站的建设。该站建成后的发电量将超过保国目前运行的第一座核电站(科兹洛杜伊核电站), 成为巴尔干半岛最大的核电站。该核电站总投资为 10 亿美元。

3 伊朗计划再建多座核电站

伊朗准备另建几座核电站, 总功率为 6 000 MW。据测算伊朗可能要建 6 座新核电站。伊朗有关人员于 2003 年 6 月 30 日访问了莫斯科, 向俄方表示了上述愿望, 并称伊朗将优先向俄提供参与该工程的机会, 俄方作出了积极的回应。

(赵旺初 供稿)

燃煤锅炉再燃技术中再燃燃料的特性与选择 = **The Characteristics and Selection of Reburned Fuels Involved in the Reburning Technology of a Coal-fired Boiler** [刊, 汉] / FANG Bing, LUO Yong-hao, LU Fang, et al (Thermal Energy Engineering Research Institute of Mechanical and Power Engineering College under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200240) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(5). — 443 ~ 446

Reburning reaction mechanism and characteristics are discussed regarding the use of a variety of reburned fuels in the reburning technology of a coal-fired boiler. Such reburned fuels include hydrocarbon gases, oil, coals and biomass, etc. The effectiveness of NO_x reduction of various fuels under specific combustion conditions is analyzed and compared along with a summing-up of the principles to be observed for selecting reburned fuels. **Key words:** combustion, NO_x , reburning, reburned fuel, reduction

高温材料在燃气轮机中的应用和发展 = **Application and Development of High-temperature Alloys for Gas Turbines** [刊, 汉] / XUN Bai-qiu, LI Qi, ZHAO Wu-en (Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(5). — 447 ~ 449

High-temperature alloy materials represent a very important integral part of the gas turbine materials. They are very widely used to make major components and parts of a gas turbine, such as combustors, guide vanes, rotor blades and turbine discs, etc. The authors have analyzed and explained the main features and new technology of the high-temperature alloys currently used in gas turbines. Moreover, an in-depth and detailed account is given of the research and development status and tendency of these alloys in some developed countries worldwide. **Key words:** gas turbine, high-temperature alloy

烟气脱硫循环流化床内气固流动的 PDA 试验研究 = **Experimental Study of Gas-solid Flows in a Circulating Fluidized Bed of Flue Gas Desulfurization by the Use of a Particle Dynamics Analyzer** [刊, 汉] / Dong Yong, MA Chun-yuan (College of Energy & Power Engineering under the Shandong University, Jinan, China, Post Code: 250061), QIN Yu-kun (College of Energy Science & Engineering under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(5). — 450 ~ 453

Flue gas desulfurization technology is proposed on the basis of a circulating fluidized bed composed of a two-stage separation system. With the help of a particle dynamics analyzer measurements were taken of particle transverse and axial velocities, particle diameter as well as concentration distribution at different height levels in the bed. As a result, obtained were the momentary pulsation characteristics of the gas-solid flows and overall gas-solid flow behavior in the fluidized bed. These results can provide a solid basis for the structural design and optimization of new technology schemes of a flue gas desulfurization process. **Key words:** flue gas desulfurization, circulating fluidized bed, particle dynamics analyzer, gas-solid flow

CaO 颗粒烟气脱硫反应最佳反应温度的实验研究 = **Experimental Investigation of the Optimum Reaction Temperature of Flue Gas Desulfurization Reaction Involving CaO Particles** [刊, 汉] / WANG Shi-chang, XU Xu-chang, YAO Qiang (Key Laboratory of Thermal Power Engineering and Science Affiliated to the Thermal Engineering Department of Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(5). — 454 ~ 457

The desulfurization reaction of flue gases with CaO is subject to a comprehensive influence of the following factors: flue gas composition, reaction temperature and CaO particle inherent characteristics. Through an experimental study and on the basis of summing up the past experience of predecessors it has been proven that the optimum reaction temperature of CaO particles in the circulating fluidized bed of flue gas desulfurization is $800\text{ }^\circ\text{C}$. At this temperature it is possible to basically avoid the competitive reaction of such compounds in flue gases as NO , CO_2 , etc with respect to a desulfurization