

焦炭流化床燃烧条件下氧化亚氮生成过程的实验研究

任 维, 吕俊复, 张建胜, 岳光溪

(清华大学 热能工程系, 北京 100084)

摘 要: 在小型流化床实验台上对一种无烟煤焦炭燃烧过程中氧化亚氮的生成途径进行了实验研究, 实验结果表明, 在焦炭燃烧过程中 HCN 的氧化反应是焦炭氮向 N_2O 转化的一条途径。同时, NO 与焦炭表面的多相反应也是 N_2O 的一条生成途径。HCN 的析出是焦炭燃烧过程中进一步脱挥发份的结果, 当焦炭脱挥发份过程结束后, N_2O 来源于 NO 和焦炭表面的气固多相反应。

关 键 词: 焦炭燃烧; 氧化亚氮; 生成途径

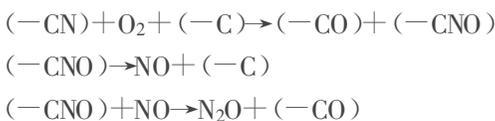
中图分类号: TQ533 文献标识码: A

1 引 言

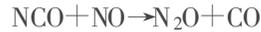
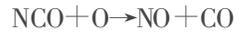
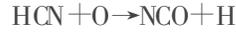
近年来, 燃烧过程中氧化亚氮(N_2O)的排放引起了很大重视。 N_2O 是一种温室气体, 并且在平流层中破坏臭氧层。研究表明, 煤在流化床锅炉中的燃烧是 N_2O 的一个重要来源^[1~4]。

在流化床燃烧条件下, 燃烧产物中的 N_2O 来源于煤中的氮。在煤燃烧过程中, 煤中氮的转化经过两个阶段: 在挥发份析出阶段, 一部分氮主要以 HCN 和 NH_3 的形式析出, 通过均相反应生成 NO、 N_2O 和 N_2 ^[3]; 挥发份析出以后, 残余焦炭中的氮经过化学反应转化, 也会生成类似的产物, 但是这一阶段 N_2O 的生成机理目前还没有完整统一的认识。

目前对于焦炭燃烧过程中 N_2O 的生成机理主要有两种不同的观点。De Soete 等人提出了多相反应模型, 焦炭表面的(-CN)在氧气作用下生成中间产物(-CNO), (-CNO)是 NO 的来源, 同时也可以和 NO 反应生成 N_2O ^[5]。



也有人认为在焦炭氮转化过程中, 类似于挥发份燃烧阶段的气体均相反应起主要作用, 焦炭氮转化成为 HCN, 并进而生成 NO 和 N_2O ^[6~7]。



本文利用流化床实验台, 对一种无烟煤焦炭燃烧过程进行实验研究, 对 N_2O 的不同生成途径进行分析。

2 实验部分

2.1 实验台及测量系统

实验系统如图 1 所示。流化床反应器为石英, 内径为 41 mm, 高 380 mm, 布风板采用多孔石英玻璃板。采用电加热, 温度用 K 型热电偶测量, 可控硅自动控温, 温度可以控制至 1373 K。在石英管的两端布置有水冷套管, 以保证密封垫圈在高温下的密封性, 同时防止煤在给料阶段的热解。

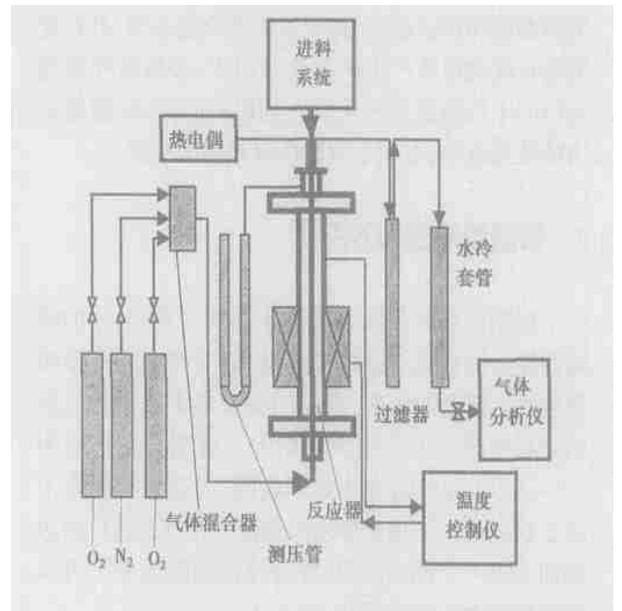


图 1 流化床燃烧系统示意图

收稿日期: 2004-03-22; 修订日期: 2004-07-29

基金项目: 国家十五科技攻关基金资助项目(200113A401A03); 国家重大基础研究规划基金资助项目(200026309)

作者简介: 任 维(1976-)男, 陕西宝鸡人, 清华大学博士研究生

在实验中, 床料采用石英砂, 平均粒径为 $220 \mu\text{m}$, 静床高度为 40mm 。氮气和氧气的混合气作为流化气体。粒径为 1mm 的煤或焦炭颗粒从反应器上端串联的两个阀门一次性加入。PE 公司的 FTIR 对气体产物进行实时在线分析, FTIR 红外检测器为 MCT, 配有 100ml 容积 2m 光程的气体池, 同时检测样品气中 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 N_2O 、 NO 、 HCN 和 NH_3 的浓度。为了消除二次反应, 获得瞬时气体成份, 实验中使用水冷不锈钢套管进行气体采样, 并尽量减小采样管。测量之前, 分别使用 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 N_2O 、 NO 、 HCN 和 NH_3 的标准气体对 FTIR 进行标定。实验生成的烟气中, CO_2 、 CO 、 CH_4 、 NO 和 NH_3 浓度变化范围大, 标定后的仪器测量精度在 $5\text{mL}/\text{m}^3$ 之内, 对于 N_2O 和 HCN , 浓度范围很小, 测量精度达到 $0.3\text{mL}/\text{m}^3$, 可以满足本研究的小浓度高精度测量。

2.2 实验方法

在图 1 所示流化床实验台中制备焦炭。制备过程如下: 在氮气流化状态下加入煤颗粒, 加热反应器至预定的制焦温度 1123K , 检测热解过程中 CO_2 和 CO 浓度的变化直到不再检测出它们为止, 这时停止加热但是继续通入流化气体, 当反应器温度到达室温时, 关掉流化气体, 这样就可以得到预定温度下的焦炭。原煤和制备的焦炭的成份见表 1。

表 1 原煤和焦炭成份分析 (%)

	工业分析			元素分析		
	A_{dry}	V_{daf}	FC_{daf}	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}
原煤	29.68	12.93	87.07	88.21	3.95	1.37
焦炭	30.45	1.34	98.66	90.3	0.72	1.48

当实验台达到预定实验条件后, 把制备的焦炭取 10mg 投入到反应器中, 开始燃烧过程。燃烧实验条件如下: 燃烧温度 1123K , 流化气体为 $20\%\text{O}_2$ 和 $80\%\text{He}$ 的混合气, 流速为 $1.32\text{L}/\text{min}$ 。本研究为得到单颗粒的燃烧结果, 一般给料控制在 $1\sim 5$ 个颗粒。

3 结果与讨论

图 2 为焦炭燃烧过程中气体产物各组分浓度随时间变化的曲线, 图 2(a) 为 CO 和 CO_2 , 图 2(b) 为 HCN 、 NO 和 N_2O 。在本实验条件下, 由于氧气供给充足, 在烟气中没有检测出 CH_4 和 NH_3 。 N_2 浓度没有进行测量, 但是通过计算反应前后氮总量的平衡

可以得到 N_2 的生成。通过计算, 焦炭氮向 NO 、 N_2O 、 HCN 和 N_2 的转化率分别为 52% 、 15% 、 3% 和 30% 。

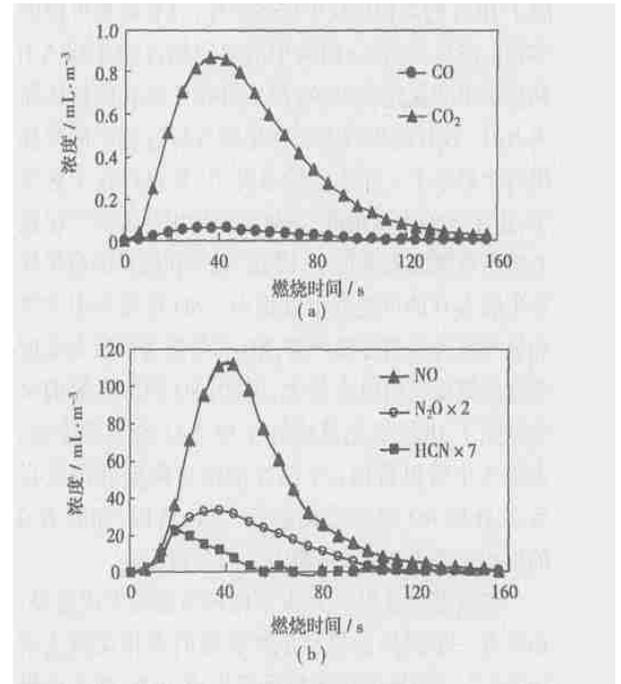


图 2 焦炭燃烧过程中各组分浓度曲线

焦炭燃烧过程中 N_2O 的均相生成途径取决于焦炭燃烧过程中是否有 HCN 生成并参与反应, 如果能够在燃烧产物中检测出有 HCN 生成, 那么在该燃烧温度下 HCN 就会和氧气反应生成 NCO , 并分别和气相中的 O 和 NO 反应进一步生成 NO 和 N_2O , 这样就可以证明均相反应途径是 N_2O 的一个来源。图 2 显示, 在流化床燃烧条件下, HCN 是焦炭氮转化的一个产物, 这就表明在焦炭燃烧过程中 HCN 的均相氧化反应是生成 N_2O 的一条途径。

在图 2 中, HCN 、 NO 和 N_2O 随燃烧时间变化的浓度曲线不同, 到达浓度峰值的时间不同, 燃烧开始后 HCN 很快析出, 在燃烧时间为 20s 时达到浓度的最高值, 随后析出的浓度开始下降, 并于 60s 时浓度趋于零, 而 NO 和 N_2O 大约在燃烧进行到 40s 时达到浓度的最高值, 并在 160s 时消失。如前所述, HCN 析出以后就会氧化生成 N_2O , 随着气相中 HCN 浓度的增加, 由 HCN 氧化生成 N_2O 的速率加快。当 HCN 的析出浓度开始下降后, 由 HCN 氧化生成 N_2O 的速率也开始下降, 但这时实验检测出 N_2O 的瞬时浓度继续升高, 说明这时 N_2O 的生成速率并没有下降, 反而继续增加。因此, 存在着其它的反应途径, 导致了燃烧过程中 N_2O 的生成速率加快, 并在 HCN

消失时继续生成 N₂O。

在气相中,只有 HCN 是生成 N₂O 的来源,因此除了 HCN 的均相反应生成途径外,只有两种可能的多相反应生成途径:焦炭中的氮直接反应生成 N₂O 和焦炭中的氮先生成 NO 然后再在焦炭表面被还原为 N₂O。N₂O 的生成需要在化学反应过程中同时提供两个氮原子。在本实验条件下,氮只存在于焦炭中,由于氮的含量很低,在焦炭结构中相邻两个位置上都出现氮的机率很小,因此,氧气和焦炭的直接反应生成 N₂O 的可能性也就很小。NO 是焦炭中的氮和氧气反应后的主要产物,NO 和焦炭表面具有反应活性的氮反应的机会最大,因此,NO 和焦炭氮的反应是除了 HCN 氧化反应外生成 N₂O 的主要途径。由图 2 中可以看出,当 HCN 的浓度降低并消失以后,N₂O 与 NO 浓度变化趋势一致,所以,此时 N₂O 的生成来源于 NO 和焦炭中氮的多相反应。

焦炭燃烧过程中 HCN 有两种可能的生成途径:焦炭进一步脱挥发份和焦炭表面的多相反应生成 HCN^[8~9]。如果焦炭多相反应生成 HCN,那么在燃烧反应从焦炭表面向内部发展直至燃尽的过程中,都有生成 HCN 的机会,但由图 2 可知,HCN 在燃烧进行到 60 s 以后就不再产生,这和多相反应的结果是不一致的,说明在本研究的实验条件下,通过焦炭表面多相反应生成 HCN 的机率很小。

在焦炭燃烧过程中,由于氧气供给充足,颗粒温度急剧升高,当温度超过制焦温度时,在制焦过程中残余在焦炭中的挥发份得以析出并进而生成 HCN,当颗粒温度到达最高值不再升高时,就不再析出挥发份,也就不再有 HCN 的生成,这和本实验的结果是一致的。因此,焦炭燃烧过程中 HCN 来源于焦炭进一步脱挥发份。

以碳转化率表示焦炭的燃尽程度,(H/C)_{char}和(N/C)_{char}分别代表初始焦炭中 H/C 和 N/C 的值。不同燃烧阶段的 H/C 和 N/C 变化如图 3 所示。

由于脱挥发份的产物中 H/C 和 N/C 比煤和焦炭中二者的值要高,因此残余焦炭中 H/C 和 N/C 比初始焦炭中的值低。当碳转化率大约等于 50%时,H/C 和 N/C 保持不变,说明这时脱挥发份过程结束。此后,残余焦炭通过多相反应转化,碳氢氮按固定的比例转化。

取碳转化率为 57%的残余焦炭 20 mg,重新投入流化床反应器中进行燃烧,反应条件不变,燃烧产物中各组份的浓度变化如图 4 所示。在焦炭燃烧的

气体产物中没有检测出 HCN,由图 3 可知,当碳转化率为 57%时,焦炭脱挥发份过程已经结束,所以,这个结果验证了脱挥发份过程是 HCN 的来源。

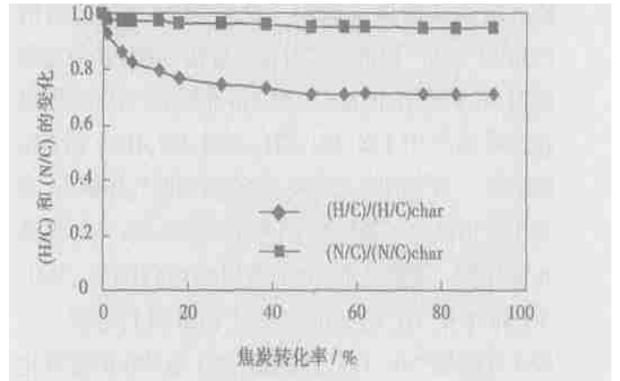


图 3 不同燃烧阶段残余焦炭中碳氢氮含量变化

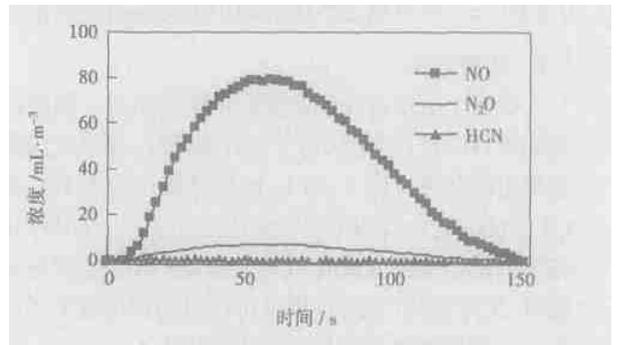


图 4 部分反应焦炭的燃烧结果

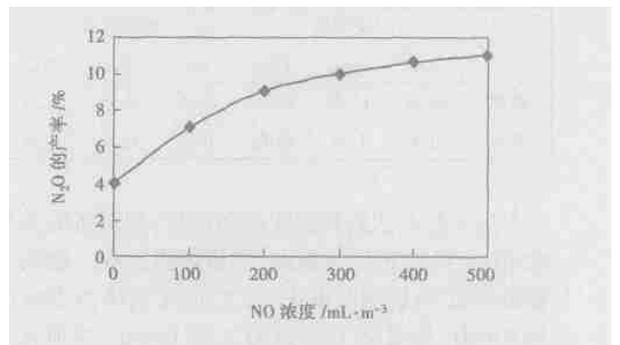


图 5 NO 浓度对 N₂O 生成的影响

HCN 不再生成,那么经过 HCN 氧化生成 N₂O 的气相反应途径就不起作用,此时 N₂O 全部来自于 NO 和焦炭表面含氮中间产物的多相反应。在图 4 中,N₂O 的浓度变化趋势随 NO 浓度的变化而变化,当 NO 的浓度最大时,N₂O 的瞬时浓度也达到最大,当 NO 消失时,N₂O 也在烟气中消失。这表明,N₂O 的生成完全由 NO 和焦炭表面的多相反应控制。

重复图 4 所示的实验, 并在反应器入口气体中分别加入不同浓度的 NO, 燃烧过程中 N_2O 的生成量如图 5 所示。

图中纵坐标 N_2O 的产率代表的是生成的 N_2O 中氮的摩尔数和焦炭中氮的摩尔数比值。随着入口气体中 NO 浓度的增加, 反应生成的 N_2O 的生成量增加。当 NO 的浓度增加到一定程度后, 对 N_2O 生成的促进作用开始变得不再明显。这是因为, 当 NO 浓度开始增加时, 焦炭表面含氮的中间产物和 NO 接触的机会增加, 所以反应生成的 N_2O 增加, 当 NO 浓度增加到一定程度后, 焦炭表面的中间产物成为制约 N_2O 生成的因素, 因此, 增加 NO 浓度对 N_2O 生成的促进作用不再明显。当然, N_2O 的生成过程不可避免地受到煤焦中灰份催化作用的影响^[10], 这里就不讨论了。

4 结 论

在流化床实验台上对一种无烟煤焦炭燃烧过程中氧化亚氮的生成途径进行了实验研究, 实验结果表明, 在焦炭燃烧过程中 HCN 的氧化反应是焦炭氮向 N_2O 转化的一条途径。同时, NO 与焦炭表面的多相反应也是 N_2O 的一条生成途径。HCN 的析出是焦炭燃烧过程中进一步脱挥发份的结果, 当焦炭脱挥发份过程结束后, N_2O 来源于 NO 和焦炭表面的气固多相反应。

参考文献:

[1] ARMAND L E, ANDERSSON S. Emissions of nitrous oxide (N_2O)

from fluidized bed boilers [A] . Mustonen J P. **Proceeding of 10th International Conference on Fluidized Bed Combustion** [C] . San Francisco: ASME Press. 1989. 49—56.

- [2] HILTUNEN M, KILPINEN P. N_2O emissions from CFB boilers: experimental results and chemical interpretation [A] . Anthony E J. **Proceedings of the 11th International Conference on Fluidized Bed Combustion** [C] . Montreal: ASME Press. 1991. 687—695.
- [3] HA YHURST A, LAWRENCE D. Emissions of nitrous oxide from combustion sources [J] . **Prog Energy Combust Sci**. 1992, **18**: 529—552.
- [4] MOLINA A, EDDINGS E G. Char nitrogen conversion: implications to emissions from coal-fired utility boilers [J] . **Prog Energy Combust Sci**. 2000, **26**: 507—531.
- [5] DE SOETE, CROISSET E, RICHARD J R. Heterogeneous formation of nitrous oxide from char-bound nitrogen [J] . **Combustion and Flame**. 1999, **117**: 140—154.
- [6] WINTER F, WARTH C, LOFFLER G, *et al.* The NO and N_2O formation mechanism during devolatilization and char combustion under fluidized-bed conditions [A] . **26th Symp (Int) on Comb** [C] . Pitt PA: The Comb Inst, 1996. 3325—3334.
- [7] WINTER F, LÖFFLER G, WARTH C, *et al.* NO and N_2O combustor conditions: from the single particle to form. mech. under circulating fluidized bed the pilot-scale [J] . **Can J of Chem Eng**. 1999, **77**: 275—283.
- [8] KRAMLICH J C, COLE J A, MCCARTHY J M, *et al.* Mechanisms of nitrous oxide formation in coal flames [J] . **Combustion and Flame**. 1989, **77**: 375—384.
- [9] AMAND L, LECKNER B. Formation of N_2O in a circulating fluidized bed combustor [J] . **Energy & Fuels**. 1993, **7**: 1097—1107.
- [10] 丁乃今, 姜秀民, 吴少华. 油页岩流化床燃烧 N_2O 生成特性 [J] . **热能动力工程**, 2003, **18**(6): 589—591.

作者撰写论文摘要注意事项

《热能动力工程》期刊是国内外公开出版刊物, 它不仅是国家核心期刊, 还被多家国外重要检索机构系统收录。为使语言规范, 请您在撰写论文摘要时, 注意以下事项:

1. 摘要 200 字为宜。要求语言通顺、精炼, 具有实质性内容(背景材料和评论性语言不用)。
2. 问题的提出, 试验和研究的情况、结果和结论等部分要表述清楚。
3. 语法运用恰当。逻辑关系清楚, 指代明确, 搭配合理; 开头不用“本文”字样。
4. 缩写词语交待清楚(外文符号需用汉语文字说明其含义)。

non-uniform distribution of parameters. A pair of spiral vortex with an opposite direction of rotation was formed in a plenum. The results of calculation were compared with those of experiments. **Key words:** numerical simulation, flow field, steam extraction opening, steam turbine

汽轮机空心静叶去湿缝隙结构的研究 = **A Study of the Moisture-removal Slot Structure in the Hollow Stationary Blades of a Steam Turbine** [刊, 汉] / WANG Xin-jun, GAO Tie-yu, XU Ting-xiang (National Key Laboratory on Multi-phase Flows in Power Engineering under the Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(1). — 14 ~ 17

On a test rig of air and water-film two-phase flows an experimental research was conducted of the relationship between the geometric shapes and dimensions of a moisture removal slot on the one hand and the moisture removal efficiency of the slot on the other. As a result, obtained were the correlation curves of slot angles, widths and moisture removal efficiency. An analysis was performed of the suction process and mechanism of the moisture removal slot in a hollow stationary blade and the impact of the slot suction on the main flow field in a cascade passage discussed. The results of the analysis show that a small slot angle can enhance the moisture removal efficiency of the slot and there exists a range of slot widths, which contribute to a relatively low efficiency of moisture removal. Under the present test conditions the slot width associated with a relatively low efficiency of moisture removal is found to be 1.0 - 1.5 mm. Moreover, when the front-end edge of the slot inlet is machined to form a transition round angle with a 1 mm radius, it is possible to enhance the moisture removal efficiency of the slot by more than 5%. On this basis proposed are the basic design principle of a moisture removal slot and rational slot structure shape and dimensions for the hollow stationary blades. **Key words:** hollow stationary blade, moisture removal slot, structural design

焦炭流化床燃烧条件下氧化亚氮生成过程的实验研究 = **Experimental Investigation of Nitrous Oxide Formation During the Combustion of Coke in a Fluidized Bed** [刊, 汉] / REN Wei, LU Jun-fu, ZHANG Jian-sheng, et al (Department of Thermal engineering, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(1). — 18 ~ 21

On the test rig of a small-sized fluidized bed an experimental research was conducted of the formation of nitrous oxide during the combustion of anthracite coke. It has been found that the oxidation reaction of HCN during the combustion of the coke represents an avenue of conversion of coke nitrogen to N_2O . At the same time the multi-phase reaction of NO and coke surface is also a kind of generation path of N_2O . The separation-out of HCN is a result of the further devolatilization during the combustion of coke. On completion of the coke devolatilization process N_2O has originated from the gas-solid multi-phase reaction of NO and coke surface. **Key words:** coke combustion, nitrous oxide, formation path

压电陶瓷激励影响燃气燃烧器性能的实验研究 = **Experimental Study of the Impact of Piezoelectric Ceramics Excitation on the Performance of a Gas Combustor** [刊, 汉] / ZHAO Hong, YANG Zhi-guo, LOU Hui-juan (Energy and Power Engineering Institute under the Beijing Astronautics and Aeronautics University, Beijing, China, Post Code: 100083) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(1). — 22 ~ 26

By using a hot wire anemometer and a TESTO 360 gas analyzer measurements were taken respectively of the cold and hot-state conditions of a gas combustor under the excitation of piezoelectric ceramics. Investigated mainly was the impact of piezoelectric-ceramic excitation frequency and amplitude magnitude on the velocity field of a mixing-dilution zone, the NO_x generation rate at the combustor outlet and the distribution of temperature. Test results indicate that the piezoelectric-ceramic excitation of various frequencies has a definite effect on the flow of combustion-assisting air and the mixing-