

# 不同催化剂对脱矿煤焦还原 NO 的催化能力比较

唐 浩, 钟北京

(清华大学 工程力学系, 北京 100084)

**摘 要:** 通过实验研究了几种在煤灰中常见的金属(K, Na, Cu, Fe, Ca)氧化物对煤焦还原 NO 的催化作用, 为了比较这些金属氧化物对焦炭还原 NO 反应的催化能力, 对煤焦进行了脱矿处理。实验是在高温沉降炉内完成的。实验中使用的煤粉及其煤焦来自神府褐煤。实验结果表明, 煤灰中的矿物质对煤焦异相还原 NO 具有催化作用。在实验条件下不同金属氧化物对煤焦还原 NO 的催化能力有如下顺序:  $K > Na > Ca > Cu > Fe$ 。实验结果还表明, 实验工况(温度, SR 数)和催化剂的添加量对 NO 的还原都具有不同程度的影响。

**关 键 词:** 脱矿煤焦; NO 催化还原; 催化剂

中图分类号: TK16; TQ534.9 文献标识码: A

## 1 引 言

煤焦异相还原 NO, 作为一种新的燃烧技术, 在近年得到了较大的发展。此种方法对于降低贫煤, 无烟煤燃烧产生的 NO 有较大的效果, 因而对我国具有较大的实际意义。在近年研究中发现, 褐煤焦对 NO 的还原能力很强<sup>[1]</sup>, 烟煤和贫煤在加入了某些添加剂之后对 NO 的还原能力也得到增加<sup>[2]</sup>。

已有的研究表明, 煤灰中的金属氧化物大多对煤焦异相还原 NO 有催化作用<sup>[3-5]</sup>, 但是在这些研究中并没有确定单个金属氧化物对煤焦与 NO 反应的催化作用。因为煤灰中有多种金属氧化物混杂在一起, 文献中报道的实验结果是这些混合物的综合作用。本文试图通过实验确定单一金属氧化物对煤焦还原 NO 反应的催化作用, 并对几种常见的金属氧化物的催化能力进行了比较。

要达到这种目的, 必须首先尽量脱除煤中的矿物质, 然后再将金属氧化物作为添加剂。通过对各种工况的实验测量, 研究分析各金属氧化物对煤焦还原 NO 的催化能力。本文实验使用的煤粉, 煤焦均由神府煤制得, 使用的催化剂为碱金属和过渡金属(K, Na, Cu, Fe, Ca)的氧化物。

## 2 实验方法

### 2.1 原料制备

实验中使用的煤粉为平均粒径 100  $\mu\text{m}$  的神府工业用煤粉。

神府煤粉中本身含有各种金属氧化物(煤灰成分)。因此要去除杂质的影响, 精确地比较各种金属氧化物对煤焦还原 NO 的不同的催化能力, 必须先除去煤粉本身含有的矿物质。本文采用了重液分离法对煤粉进行脱矿处理。将煤粉浸入比重合适的重液中, 放入高速离心机(7 000 ~ 10 000 r/min)中进行分离。由于煤粉中的矿物质并不是均匀分布在每个微小煤团之中, 含矿物质多的煤团与含矿物质少的煤团在密度上是有差别的。在密度适宜的介质中, 矿物质含量不同的煤团由于其沉降速度不同, 在离心后处于不同的密度梯度层内分成一系列区带, 从而达到了分离脱矿的目的。

神府煤粉脱灰效果见表 1, 测得脱矿前后煤粉中各金属氧化物含量见表 2。

表 1 脱矿前后神府煤粉的工业分析

	水份	挥发份	灰份	固定碳
脱硫前的神府煤粉/%	5.1	37.3	9.8	47.8
脱硫后的神府煤粉/%	5.5	40.9	0.93	53.5

煤粉的制焦过程遵循国家工业标准(在 815  $^{\circ}\text{C}$  下烘烤半小时, 自然冷却)。

注入添加剂时, 各金属氧化物均被磨成平均粒径为 200 ~ 300  $\mu\text{m}$  的粉, 然后通过机械方法与煤焦充分混合。

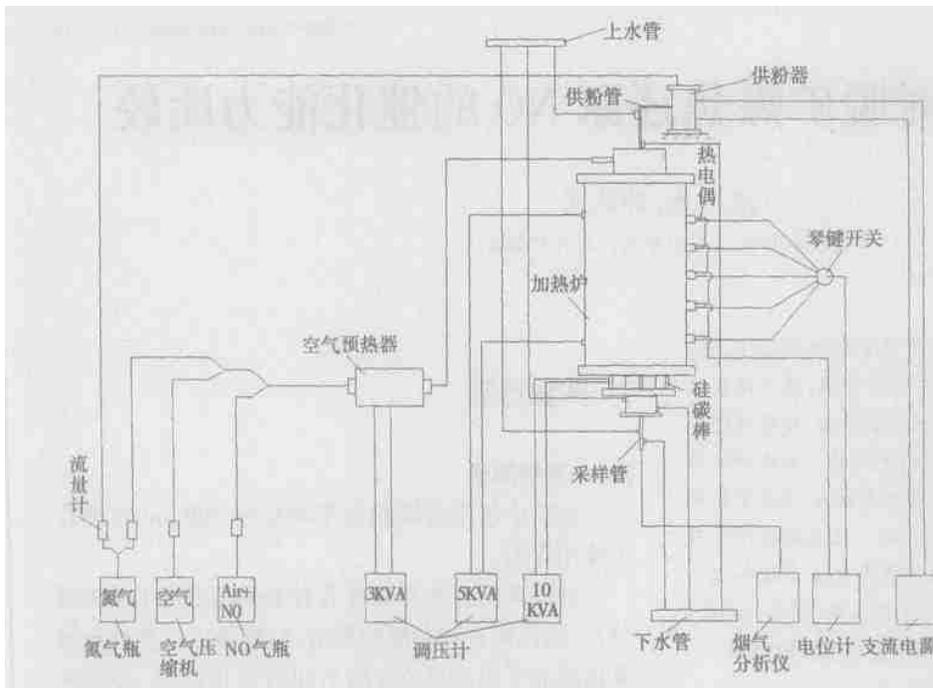


图 1 煤焦还原 NO 的实验装置图

表 2 脱矿前后煤焦的元素分析 (%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	其它	灰分含量 A
原煤焦	5.15	2.10	0.59	0.78	0.14	0.05	0.07	0.92	9.8
脱矿后煤焦	0.34	0.04	0.01	N/A	N/A	N/A	N/A	0.40	0.79

### 2.2 实验系统和方法

煤焦还原 NO 的实验系统装置见图 1, 该系统包括: 电加热恒温燃烧器、供粉系统、气路系统、冷却水循环系统、温度测试及显示系统和烟气取样及分析系统等几部分。恒温燃烧器的加热范围为 300 ~ 1800 K。中央的气体通道内径为 80 mm, 长约 2000 mm。供粉系统的主要部件是螺旋升降式供粉器, 供粉量可由电机转速和入口风速控制。炉膛温度由热电偶测量。在正式实验前, 燃烧器加热并稳定到要求的温度后, 在燃烧器的顶部通入由 NO、N<sub>2</sub> 和空气 (N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) 按一定比例构成的模拟烟气, 近似形成再燃区的初始气体成分。工况稳定后通过供粉系统送入符合实验要求的煤焦作为再燃燃料用来还原再燃区中的 NO, 最后用 KM900 烟气分析仪测定各测点中 NO 浓度的变化。

实验中使用的煤焦包括脱矿前的煤焦和脱矿后的煤焦, 以及注入某种催化剂后的煤焦。

实验中的反应温度在 1200 K ~ 1600 K 之间, 燃烧器内的化学当量比依据再燃区内总氧量和作为再

燃燃料的煤焦完全燃烧所需的理论氧量来计算。烟气在燃烧器的停留时间约为 0.4 s, 初始 NO 气体浓度为 0.043 1 mol/m<sup>3</sup>。

### 3 实验数据与分析

当燃烧室内的温度稳定在 1150 °C, SR 数控制在 0.9 时, 添加的各种金属氧化物对出口烟气的浓度的影响见图 2。可以看出在这种工况下, 金属氧化物的催化能力 K > Na > Ca > Cu > Fe。

一般而言, 对煤焦还原 NO 的反应, 各种金属氧化剂的催化能力都是随着添加剂量的增大而增加, 并逐渐趋于稳定。但是趋于稳定时的

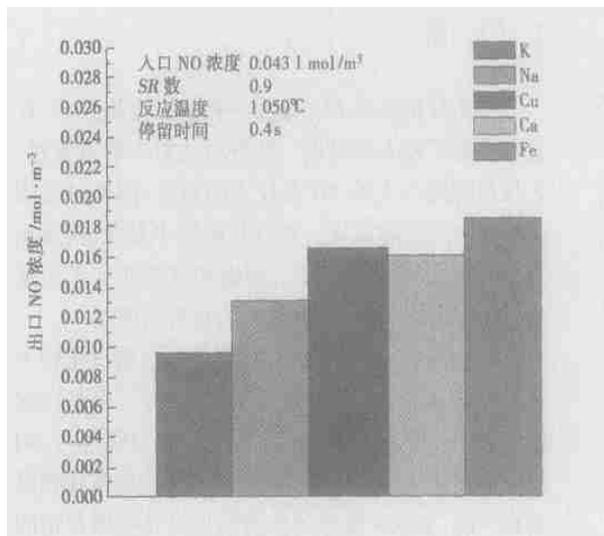


图 2 模拟再燃工况下不同金属氧化物的催化能力比较

剂量是各不相同的(见图 3)。这个剂量与所添加的金属氧化物的比表面积和种类有直接的关系。由于金属氧化物催化煤焦还原 NO 的反应是一个表面反应, 因此单位质量煤粉中催化剂裸露表面积越大, 催化能力也越强。另外, 各催化剂的催化能力和表面吸附能力也不同。由图 3 可见, 添加到神府褐煤焦中的碱金属(K、Na 和 Ca)的氧化物的质量百分比达到 2% ~ 3% 以后, 再添加金属氧化物对煤焦的还原

能力影响很小; 而对于过渡金属(Fe 和 Cu)的氧化物, 添加的质量百分比大于 0.5% 后, 煤焦的还原能力就基本不变。

使催化能力趋于稳定的添加剂量的大小还与煤种有较大的关系<sup>[6]</sup>。

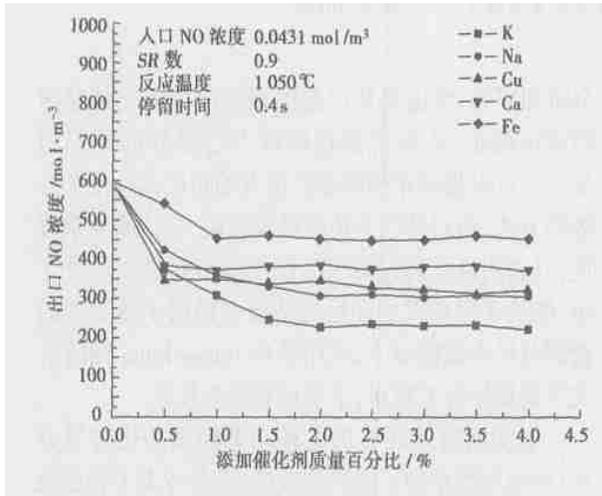


图 3 煤粉的还原 NO 的能力与添加各种金属氧化物质量百分比的关系 ( $a=0.9$ )

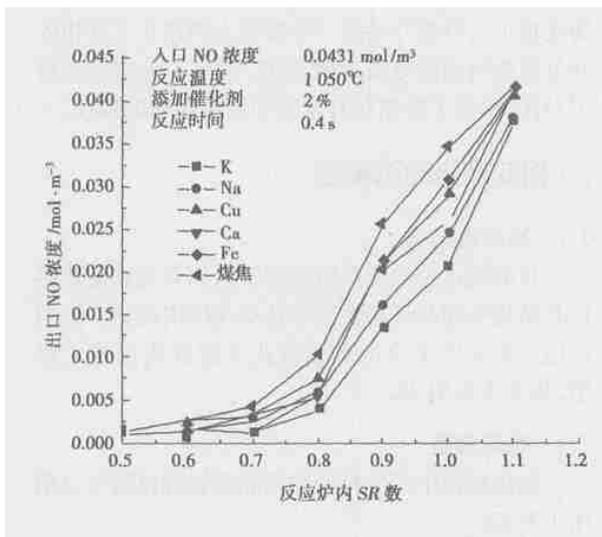
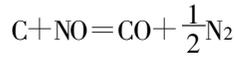


图 4 添加 1% 的金属氧化物后在不同的空气过量系数下煤焦还原 NO 能力的比较

化学当量比对煤焦催化还原 NO 的反应有着重要的影响。如图 4 所示: 在空气过量系数小于 0.6 时, NO 基本上被全部还原; 在空气过量系数大于 1.0 时, 无论是否添加金属氧化物, 煤焦对 NO 基本没有还原作用; 当空气过量系数介于 0.7 和 1.0 之间时, 添加金属氧化物前后的煤焦对 NO 的还原能力有着较大的差别。

在煤焦再燃中, NO 的还原主要发生在焦炭表面和内孔, 主要反应为:



由于焦炭与 O<sub>2</sub> 的反应速度比焦炭与 NO 的反应速度高两个数量级<sup>[7]</sup>, 当燃烧器中的 SR 数大于 1 时, 焦炭基本上被氧化。这可以解释为什么只有在富燃条件下, 这几种催化剂对煤焦还原 NO 的反应才有一定的催化作用。

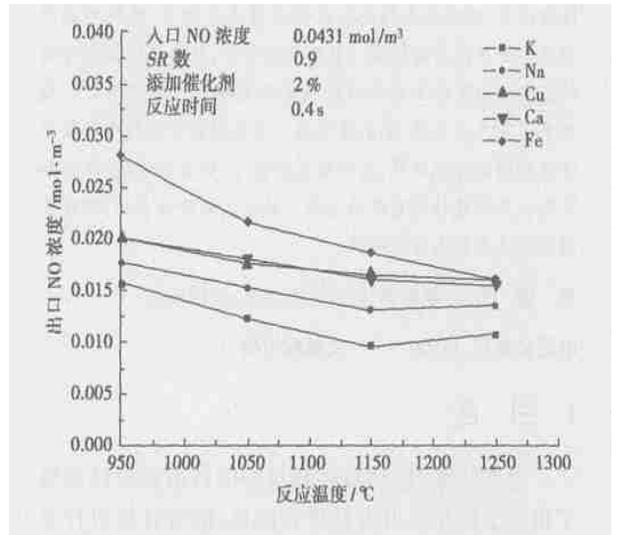


图 5 添加催化剂的煤焦还原能力随温度的变化

不同温度下, 添加催化剂后的煤焦对 NO 的还原能力见图 5。为防止热力型 NO 的干扰, 实验的温度上限限定在 1250 °C。试验的结果符合预期, 在规定的范围内, 温度升高有利于 NO 的催化还原。

## 4 结 论

(1) 在模拟锅炉再燃工况的条件下, 各金属氧化物催化能力的比较如下:  $K > Na > Ca > Cu > Fe$ , 并且 K 的催化能力远远超出其它金属的氧化物。

(2) 只有在还原性气氛中, 金属氧化物才能真正有效的催化还原 NO 的反应。当空气过量系数大于 1 时, 有无金属氧化物对 NO 排放量的影响不大。

(3) 煤焦催化还原 NO 的能力随温度的升高而增大。

(4) 添加催化剂的量越多, 煤焦中金属离子的表面积就越大, 煤焦还原 NO 的能力也越强。但一般金属氧化物的质量百分比超过 3.5% 以后, 再增加金属氧化物的含量对煤焦还原 NO 的能力影响不大。

(下转第 68 页)

是,此时降低通风量提高了磨煤机入口温度,因此在一定程度上减少了磨内的再循环煤量和煤层厚度,从而抵消了通风量降低导致磨内的再循环煤量和煤层厚度增加的影响,甚至出现磨煤机电流下降的现象,同时也对提高锅炉效率产生了更加积极的影响。

#### 4.6 煤质变化对磨煤机工作特性的影响

由于条件所限,这里部分引用了该机组调试期间煤质变化对磨煤机工作特性的定性影响<sup>[5]</sup>。当煤质改变可磨性变差时石子煤量明显增大,磨煤机出力降低;当煤中有石块和铁块时,磨煤机振动就会突然增大。可见,MPS磨煤机对煤质有较高的要求。

## 5 结束语

利用零压摆式取样针煤粉等速取样方法对MPS磨煤机的工作特性进行了试验研究,得出结论如下:

(1) 煤粉细度与静态分离器挡板开度在 $22^{\circ} \sim 55^{\circ}$ 范围内大致呈线性关系,在此范围内关小分离器挡板开度可明显地改善煤粉细度,偏离此范围关小分离器挡板开度会使煤粉细度升高。

(2) 配动态分离器的MPS磨煤机煤粉细度随着分离器转速的提高呈单调递减变化且变化很灵敏,因此与静态分离器相比,动态分离器对煤粉细度的调节更加灵活方便。

(3) 提高磨辊液压加载力可使煤粉细度降低,但磨煤电耗增加和磨煤机的磨损加重。当碾磨初压

较低时,提高碾磨压力对磨煤机差压和出力影响不大。当碾磨压力提高到一定程度后,继续增加碾磨压力可以显著地提高磨煤机出力,降低磨煤机差压从而降低风机电耗。当碾磨压力增加到一定程度后,制粉系统经济性开始降低。从燃烧经济性来看,增加碾磨压力是有利的,尤其当分离器的挡板开度已达到调整极限位置时更是如此。

(4) 提高磨煤机入口温度,可以增加分离器出口温度,提高磨煤机干燥能力,增加磨煤机的磨制能力,也对提高燃烧效率有明显的效果。

(5) 一次风速大于某一数值时,增加通风量会使煤粉变粗,磨煤机电耗下降,磨煤机的最大出力潜力加大,同时也使磨煤机的磨损增大;在保证一次风速不致过低的情况下,降低通风量可提高磨煤机入口温度,进而降低磨煤机电耗,提高燃烧效率。

#### 参考文献:

- [1] VGB TECHNICAL ASSOCIATION OF LARGE POWER PLANT OPERATORS. Coal dust measurements by means of the zero-pressure pendulum probe[M]. Essen: VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, 2000.
  - [2] 金维强. 大型锅炉运行[M]. 北京: 中国电力出版社, 2004.
  - [3] 黄新元. 电站锅炉运行与燃烧调整[M]. 北京: 中国电力出版社, 2003.
  - [4] 陈华桂. 扬州第二发电有限责任公司1号机组制粉系统优化调整试验报告[R]. 南京: 江苏省电力科学研究院有限公司, 2003.
  - [5] 江苏省电力试验研究所. 600 MW 火力发电机组调试技术[M]. 南京: 东南大学出版社, 2001.
- 
- [4] JOSE M, ILLAN-GOMEZ, ANGEL LINARES-SOLANO, LJUBISA R RADOVIC, *et al.* NO reduction by activated carbons. 4. catalysis by calcium[J]. **Energy & Fuels**, 1995, 9: 112-128.
  - [5] JOSE M ILLAN-GOMEZ, ANGEL LINARES-SOLANO, CONCEPCION SALINAS-MARTINEZ DE LECEA. NO reduction by activated carbons. 6. catalysis by transition metals[J]. **Energy & Fuels**, 1995, 9: 976-983.
  - [6] 施卫伟. 煤和煤焦还原NO的实验研究[D]. 北京: 清华大学, 1997.
  - [7] CHAN L K, SAROFIM A F, BEER J M. Kinetics of the NO-carbon reaction at fluidized bed combustor conditions[J]. **Combustion and Flame**, 1983, 52: 37-45.

(上接第29页)

#### 参考文献:

- [1] CHEN W Y, MA LONG. Effect of heterogeneous mechanisms during reburning of nitrogen oxide[J]. **AIChE Journal**, 1996, 42(7): 1968-1975.
- [2] HIROMI YAMASHITA, HAJIME YAMADA, AKIRA TOMITA. Reaction of nitric oxide with metal-loaded carbon in the presence oxygen[J]. **Applied Catalysis**, 1991, 78: 1-6.
- [3] JOSE M, ILLAN-GOMEZ, ANGEL LINARES-SOLANO, LJUBISA R RADOVIC, *et al.* NO reduction by activated carbons. 2. catalytic effect of potassium[J]. **Energy & Fuels**, 1995, 9: 97-103.

dilution of natural gas with the combustion-assisting air. However, the excitation effect of excitation frequency of KHz magnitude is somehow more pronounced and the time-averaged velocity variation caused by the excitation is weaker than the variation of turbulence. Under the excitation of the piezoelectric ceramics the  $\text{NO}_x$  generation rate of the combustor and the temperature of combustion have, to a certain extent, been enhanced, indicating a combustion process tending to be more complete. **Key words:** piezoelectric ceramics, diffusion combustion, low pollution, active flow control

不同催化剂对脱矿煤焦还原 NO 的催化能力比较 = **A Comparison of the Catalytic Ability of Various Catalysts for the NO Reduction of Demineralized Coal Char** [刊, 汉] / TANG Hao, ZHONG Bei-jing (Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(1). — 27 ~ 29, 68

Through tests an investigation was conducted of the catalytic action of the oxides of metals (K, Na, Cu, Fe, Ca) commonly encountered in coal ash for NO reduction of coal char. To compare the catalytic ability of these metal oxides for NO reduction reaction of coal char, the latter has been subjected to a demineralization treatment. The test was completed in a high-temperature sedimentation furnace. The pulverized coal and coal char used in the test have been derived from lignite of Shenfu. The test results indicate that the minerals in the coal ash possess catalytic function for the heterogeneous NO reduction of coal char. Under the test conditions the catalytic ability of different metal oxides for NO reduction of coal char assumes the following sequence:  $\text{K} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Cu} > \text{Fe}$ . The test results also indicate that test conditions (temperature, SR number) and the added quantity of catalysts will more or less influence the process of NO reduction. **Key words:** demineralized coal char, NO catalytic reduction, catalyst

相变换热适时动态过程数值模拟 = **Numerical Simulation of a Transient Dynamic Process for Phase-transition Heat Exchange** [刊, 汉] / YAO Zhe-qing, YUAN Zhu-lin (Education Ministry Key Laboratory on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(1). — 30 ~ 33

With a steam condenser serving as a physical model a dynamic model of transient distributed parameters was set up with divided zones and divided flow patterns. During the setting-up of the model some specific details have been taken into account, such as fluid transient physical-property parameters, liquid content in wet zones, flow pressure losses and tube-wall heat accumulation, etc, thereby markedly enhancing the accuracy and usage scope of the model. In the process of simulation a computer can on the basis of a refrigerant condition automatically check and select corresponding physical-property parameters from an established physical-property database. The model adopts an explicit-type equation group, which expedites resolution speed. With the help of the model it is possible to conduct the non-steady performance study of a condensation heat-exchange process, acquiring a time-dependent variation process, such as the cold and hot fluid temperature, pressure and condensation state, etc during a heat-exchange process. By way of an experimental verification it has been shown that the model under discussion features relatively high precision. **Key words:** condensation heat exchange, transient dynamic parameters, numerical simulation

基于现场数据与神经网络的热工对象动态建模 = **Dynamic Modeling of a Thermotechnical Object on the Basis of On-site Data and a Neural Network** [刊, 汉] / ZHANG Xiao-tao, NI Wei-dou, LI Zheng, et al (Thermal Energy Department, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(2). — 34 ~ 37

On the basis of a neural network one can set up a linear or nonlinear dynamic mathematical model for a thermotechnical