

微细化煤粉再燃还原 NO 的反应动力学机制

刘 忠¹, 阎维平¹, 宋 蓄², 姚 强²

(1. 华北电力大学 能源与动力工程学院, 河北 保定 071003; 2. 清华大学 热科学与动力工程教育重点实验室, 北京 100084)

摘 要:以 3 种细度的混煤(烟煤与褐煤)、一种细度的大同烟煤和邢台贫煤微细煤粉作为再燃燃料,用 N₂、O₂、CO₂、NO 配制模拟烟气,在 1 300 °C 和 1 100 °C 立式管式携带炉中进行了再燃还原 NO 的实验研究,对其化学反应动力学机制进行了分析。实验结果表明,微细化煤粉再燃还原 NO 的化学反应速率受扩散—反应动力学联合控制。因此,提高再燃区温度水平、使用反应活性高的煤粉作为再燃燃料或者提高再燃煤粉的细度,均能够明显提高再燃还原 NO 的化学反应速率,从而可以适当缩短煤粉在再燃区的停留时间。但是,如果再燃区停留时间低于 0.6 s NO 的还原效率会大幅度下降,同时也会导致煤粉燃尽率的降低。采用微细化煤粉作再燃燃料,再燃区的适宜停留时间约为 0.8 s。

关 键 词:微细煤粉;再燃;NO;反应动力学机制;实验

中图分类号: X701 文献标识码: A

1 前 言

采用煤粉再燃技术是控制燃煤电站 NO_x 排放的有效方法之一。这种方法技术简单、易行,初投资和运行费用比烟气净化技术低得多。虽然这种技术降低 NO_x 的效果要比烟气脱硝技术低一些,但对新设计的、燃烧烟煤的煤粉锅炉仅通过采用煤粉再燃技术措施,即可使 NO_x 的排放浓度比未采取任何限制排放措施时降低 50%~60%^[1]。

微细化煤粉燃烧作为一种新兴的燃烧技术,与常规煤粉相比,具有稳燃效果好、燃烧效率高、NO_x 排放低、综合经济性高等优点^[2~5]。采用微细煤粉作为再燃燃料不仅可以提高再燃降低 NO 的效率^[6],还可以降低飞灰可燃物含量,减弱或消除飞灰在炉内受热面上的沉积与结渣现象^[7]。由此可见,微细煤粉用于再燃技术具有良好的应用前景。

影响煤粉再燃还原 NO 化学反应速率的因素主要有煤粉化学特性、煤粉细度、反应温度以及再燃区还原气氛等。化学反应速率决定了煤粉在再燃区的

停留时间,而适宜的停留时间是保证获取较高的再燃降低 NO 效率和燃烧经济性的重要条件之一,也是设计炉膛再燃区高度、确定再燃燃料在炉膛高度方向上喷入位置的关键参数。在再燃降低 NO_x 的研究中,大多以天然气或常规煤粉作为再燃燃料^[8~11]。Nazeer 等人用天然气作为再燃燃料,通过轴向移动三级空气喷口来改变再燃区的停留时间。增加再燃区的停留时间,对降低 NO_x 是有利的,但是,当停留时间超过 700 ms 时就变得不再重要了^[12]。以微细化煤粉作为再燃燃料研究再燃还原 NO 化学反应动力学并不多见。本文以 3 种粒度的混煤、一种粒度的大同烟煤和邢台贫煤的微细煤粉作为再燃燃料,用 N₂、O₂、CO₂、NO 配制模拟烟气,在立式管式携带炉中,对再燃还原 NO 的化学反应动力学机制进行实验研究。研究结果对深入揭示煤粉再燃机理有参考价值,对实际工程应用中的煤粉再燃锅炉设计、改造和运行有指导意义。

2 实验系统及仪器设备

实验系统如图 1 所示,由配气系统、给粉系统、炉体、电源及温控系统和烟气处理及分析系统组成。炉管规格为 1 600×Φ60 mm。

以 N₂ 为平衡气体,用 O₂、CO₂ 和 NO 等原料气体按不同工况要求的比例计量配制模拟烟气。各气体由高压钢瓶供给,先经减压器减压,再经玻璃转子流量计进入混气室,各气体成份在混气室均匀混合。由混气室出来的模拟烟气经三通再分成两路:一路经球阀与烟气测量系统相连,通过切换球阀,配合玻璃转子流量计和烟气分析仪可以测试炉体入口气体成份的流量和浓度;另一路经引射器将螺旋给粉机送入的煤粉携带进入刚玉管,由刚玉管下端排入大

气。螺旋给粉机可实现定量给粉, 引射器可将送入的煤粉团冲击破碎, 并与模拟烟气混合均匀。燃烧产物通过水冷取样枪抽取, 经过粉尘过滤器和 RAE—SL 型烟气预处理装置后送入 MLT4 型烟气分

析仪。取样枪的位置根据停留时间变化。烟气预处理装置和烟气分析仪为 Fisher—Rosmount 公司生产。烟气分析仪在使用前采用标准气体标定, 所用测试仪器可以满足实验的精度要求。

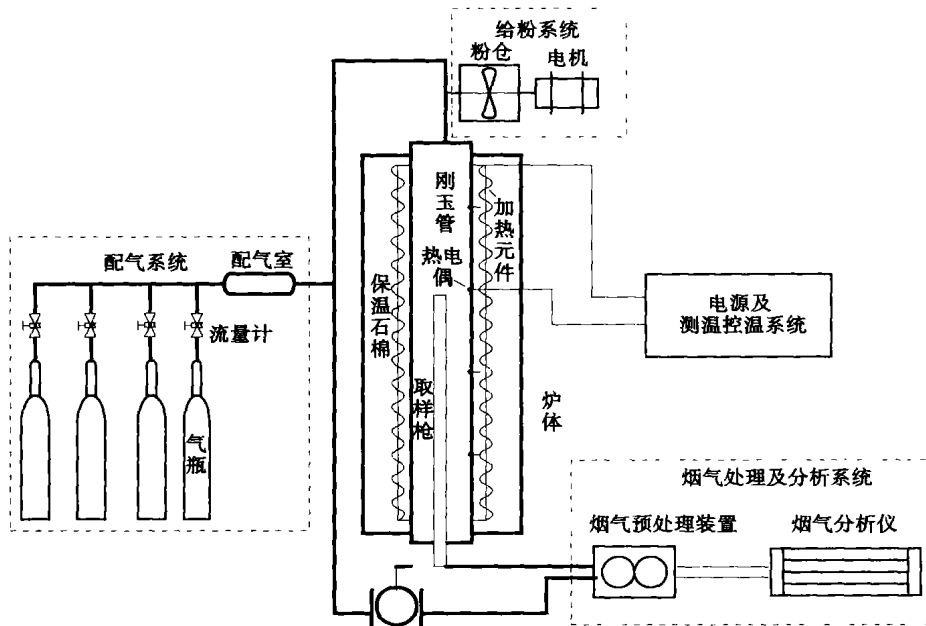


图 1 实验系统

3 实验工况

实验选用的原料煤粉取自电厂煤粉仓, 分别为混煤(神华烟煤与准格尔褐煤, 比例约 1:1)、大同烟煤、邢台贫煤。将原料煤粉在实验室的 XSB—70B 型标准振荡筛上进行筛分, 对混煤筛取 71 μm 筛下、56 μm 筛下、45 μm 筛下 3 种粒度的煤粉, 对大同烟煤和邢台贫煤筛取 45 μm 筛下一种粒度的煤粉。元素分析采用德国元素分析系统公司生产的 Vario el II 型元素分析仪, 水分分析采用 DHG—9140A 型电热恒温鼓风干燥箱测量, 挥发分及灰份分析采用 XL—1 型箱型高温炉和 WZK—1 型可控硅温度控制器测量。煤质分析结果见表 1。

表 1 煤质分析

	元素分析/%					工业分析/%		
	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}	A _{ad}	W _{ad}	V _{ad}
混煤	60.79	3.787	16.28	0.663	0.551	13.0	4.95	27.8
大同烟煤	56.77	3.500	11.42	0.680	1.994	25.0	0.64	23.3
邢台贫煤	59.21	3.054	8.00	1.013	0.853	26.8	1.06	13.8

实验中烟气流量按携带炉内 1 m/s 的流速确定, 不计煤粉在炉管内所释放的气态产物。携带炉入口前流量计控制流量约为 1.83 m³/h(1 300 °C)和 2.09 m³/h(1 100 °C)。携带炉入口 CO₂ 浓度为 15% 左右, NO 为 1000×10⁻⁶ 左右, O₂ 浓度为 4% 左右, 以 N₂ 为平衡气。给粉量为 1.457 g/min, 对应的再燃燃料比为 25%。

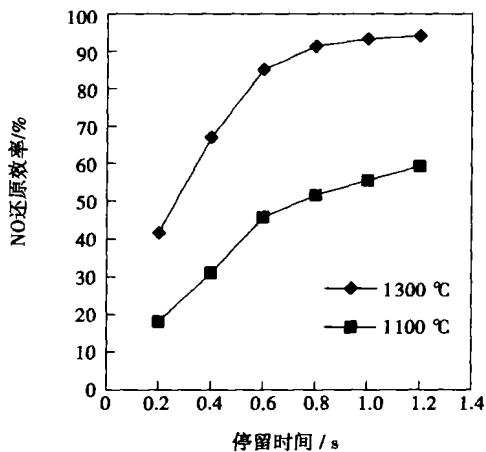
4 实验结果及分析

4.1 微细化煤粉再燃还原 NO 反应速率控制机制

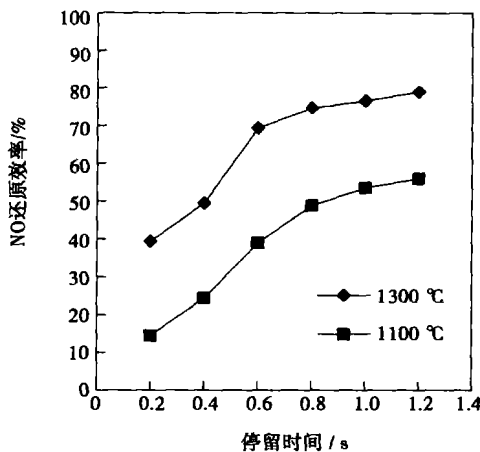
图 2(a)~(c) 是在初始 O₂ 浓度为 4%、炉管内温度分别为 1 100 °C 和 1 300 °C 的条件下, 混煤、大同烟煤和邢台贫煤 45 μm 筛下微细煤粉再燃还原 NO 的实验结果。从图 2(a)~(c) 可以看到, 随着反应温度增加, NO 还原效率增大。这是因为, 根据 Arrhenius 定律, 化学反应速率常数 *k* 随温度 *T* 成指数关系增加。因此, 提高反应温度可以大幅度提高化学反应速率。随再燃停留时间的延长, NO 还原效率有不同程度的增长。这表明对于煤粉再燃还原 NO 诸多化学反应, 在相对较短的停留时间内, 尚未

达到化学反应平衡状态。因此,在实验工况范围内,虽然较高的温度水平对于可逆反应的正、逆反应速率都有利,但是,增加再燃区的温度对提高挥发分与NO的同相还原正反应速率更有利。而对于煤焦与

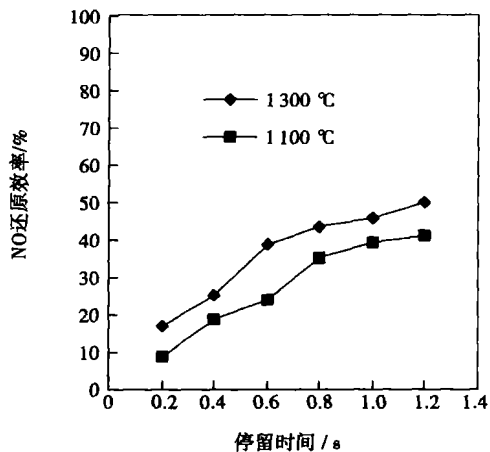
NO的异相还原反应,增加再燃区的温度对提高反应速率总是有利的。根据化学反应动力学理论,提高反应温度可以显著提高化学反应速率,表明煤粉再燃还原NO的反应受化学动力学控制。



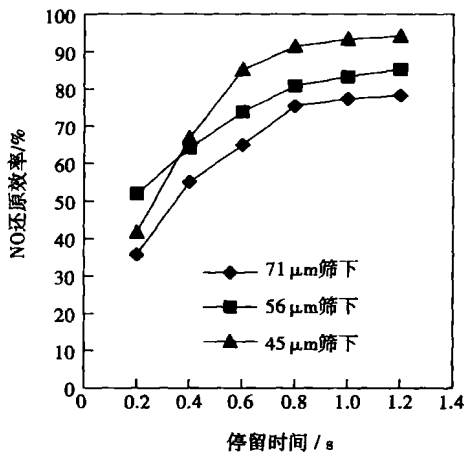
(a) 混煤45 μm筛下



(b) 大同烟煤45 μm筛下



(c) 邢台贫煤45 μm筛下



(d) 混煤1300 °C筛下

图 2 微细煤粉再燃还原NO的实验结果

图2(d)是在初始O₂浓度为4%、炉管内温度为1300 °C的条件下,不同细度的混煤微细煤粉再燃还原NO的实验结果。从图2(d)的实验结果可以看到,在相同条件下,煤粉越细,NO还原效率越高。根据传质学,NO向煤粉颗粒扩散的速率常数与其粒径成反比。在相同条件下,NO还原效率随着煤粉粒度的减小而显著增加,表明煤粉再燃还原NO的反应速率受扩散过程控制。

因此,在本文的实验工况范围内,煤粉再燃还原NO的化学反应速率受扩散—反应动力学联合控制。在满足同一NO排放浓度的前提下,使用较细

的煤粉作为再燃燃料或者提高再燃区反应温度,可以明显提高NO的还原速率,从而可以适当缩短煤粉在再燃区的停留时间。但是,如果低于0.6 s,即使采用更细的煤粉,NO的还原效率也会大幅度下降。这是因为煤粉的热解、挥发分的释放以及NO的还原需要一定的反应时间。过高的反应温度(大于1400 °C)会导致热力NO的大量生成,也会造成NO排放浓度增大。此外,使用较细的煤粉作为再燃燃料或者提高再燃区反应温度对煤粉的燃尽总是有利的。

4.2 微细化煤粉再燃的适宜停留时间

从图2(a)~(c)的实验结果可以看到,在前0.8 s内随停留时间的增加NO还原率增加幅度较大,当停留时间继续增加时,NO还原效率虽然也增加,但增加幅度较小。这表明,再燃煤粉在再燃区的停留时间约0.8 s时,NO的还原反应已经进行得比较充分。这与Nazeer等人用天然气作为再燃燃料研究再燃区的停留时间的结果相似:增加再燃区的停留时间对降低NO_x是有利的,但是,当停留时间超过700 ms时就变得不再重要了^[12]。可见,用微细煤粉作为再燃燃料,其在再燃区适宜的停留时间比用天然气作为再燃燃料延长了0.1 s。这是因为,与天然气相比,煤粉的加热、热解和释放挥发分需要一定的时间,在很高的加热速率下,这个时间的数量级正好是0.1 s左右^[13]。因此,从停留时间的角度来看,微细煤粉与天然气的再燃过程相似。

从图2(d)的实验结果也可以得出相类似的结论:在前0.8 s内停留时间对再燃还原NO效率影响较大,0.8 s以后停留时间对再燃还原NO效率影响较小。

4.3 煤种对停留时间的影响

从图2(a)~(c)还可以看到,在前0.8 s内,停留时间对混煤的影响比大同烟煤和邢台贫煤要大;而在0.8 s以后,停留时间对混煤的影响比大同烟煤和邢台贫煤要小。这是因为,混煤与大同烟煤和邢台贫煤相比,反应活性高,挥发分含量高、释放快。在煤粉再燃的初期,挥发分的同相还原作用占主导地位,从化学反应动力学的角度来看,挥发分含量较高的煤粉进入炉内再燃区内,其挥发分浓度高,还原NO速率高,在相同的停留时间内,还原NO的效率增长幅度较大。在0.8 s以后,反应速率高的各种同相反应物和生成物浓度趋于平衡,亦即同相反应对再燃还原NO的贡献很小。此时,异相还原NO的反应占主导地位。但是,煤焦的异相还原反应速率在其刚形成时反应活性最高,随着包括燃烧反应在内的各种反应的进行,其比表面积逐渐减小,反应活性逐渐下降,再燃还原NO的速率也逐渐降低。这样,在0.8 s以后,再燃还原NO的效率增长幅度较小。由于挥发分含量高的煤粉,其煤焦的反应活性高,因此,包括燃烧反应在内的各种反应的反应速率也高,煤焦的比表面积以及煤焦的反应活性下降速率大。这可能是导致在0.8 s以后停留时间对混煤、大同烟煤、邢台贫煤煤粉对再燃还原效率的影响逐渐降低的原因之一。此外,停留时间在0.8 s以后,由于混煤、大同烟煤、邢台贫煤的再燃还原NO

效率依次降低,再燃区剩余NO浓度依次增大,根据化学反应动力学理论,这将导致再燃还原NO化学反应速率的提高,这是导致上述结论的又一个原因。

因此,使用挥发分含量高的煤粉作为再燃燃料可以提高再燃还原NO的化学反应速率,在获得相同的再燃还原NO效率的前提下可以适当缩短再燃区停留时间。但是,如果低于0.6 s,NO的还原效率和煤粉燃尽率会大幅度下降。

对于煤粉再燃,较长的停留时间不仅有利于还原更多的NO,也可以提高再燃燃料的燃尽率。但是,过长的停留时间并非有利。这是因为,一方面,再燃区过长的停留时间,并不会进一步显著提高NO的还原效率。另一方面,再燃区停留时间的增加是以牺牲主燃区和燃尽区的停留时间为代价的。如果为了增加再燃区停留时间而减少主燃区的停留时间,虽然可以将再燃燃料喷射到NO比较集中的火焰区,实现更有效地还原NO,但这不仅会降低主燃区煤粉的燃尽率,而且使更多的过剩O₂进入再燃区,使再燃区过剩空气系数增加,对还原反应不利。减少燃尽区停留时间同样导致锅炉燃烧效率下降。根据本文的实验结果,采用微细煤粉作再燃燃料,再燃区的适宜停留时间约为0.8 s。

5 结论

(1) 超细煤粉再燃还原NO效率随再燃煤粉粒度的减小、再燃区反应温度的提高而增大,这表明反应受扩散——反应动力学联合控制。因此,使用反应活性高的煤粉作为再燃燃料或者提高再燃煤粉的细度、提高再燃区温度水平,均可以适当缩短煤粉在再燃区的停留时间。但是,如果低于0.6 s,NO的还原效率会大幅度下降,同时也会导致煤粉燃尽率的降低。这是因为煤粉的热解、挥发分的释放、NO的还原以及煤粉的燃烧需要一定的反应时间。

(2) 在前0.8 s内随停留时间的增加,NO还原率增加幅度较大,当停留时间继续增加时,NO还原效率增加幅度较小。因此,在本次试验条件下从NO还原角度考虑,超细煤粉在再燃区的适宜停留时间约为0.8 s。

(3) 在前0.8 s内,停留时间对挥发分高的煤粉再燃还原NO效率影响较大,而在0.8 s以后,停留时间对挥发分低的煤粉再燃还原NO效率影响较大。

参考文献:

- [1] 阎维平. 洁净煤电发电技术[M]. 北京: 中国电力出版社, 2002.
- [2] 姜秀民, 李巨斌, 邱健荣. 超细化煤粉燃烧特性的研究[J]. 中国电机工程学报, 2000, 20(6): 71—75.
- [3] 姜秀民, 杨海平, 刘 辉, 等. 煤粉颗粒粒度对燃烧特性影响热分析[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(12): 142—145, 160.
- [4] 姜秀民, 杨海平, 闫 激, 等. 超细化煤粉表面形态分形特征[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(12): 165—169.
- [5] NAKAMURA K, TAKASHI M, MUWAHARA M, *et al.* Demonstration test and practical studies on combustion technologies of micro-pulverized coal[A]. *International Conference on Power Engineering—97* [C]. Tokyo, 1997. 453—458.
- [6] SMOOT L D, HILL S C, XU H. NO_x control through reburning[J]. *Prog Energy Combust Sci*. 1998, 24: 385—408.
- [7] 姜秀民, 杨海平, 李巨斌, 等. 煤粉超细化对炉内受热面积灰与结渣的影响[J]. 热能动力工程, 2002, 17(3): 254—257.
- [8] TREE D R, CLARK A W. Advanced reburning measurements of temperature and species in a pulverized coal flame[J]. *Fuel*, 2000, 79: 1687—1695.
- [9] LISSIANSKI VITALI V, MALY PETER M, ZAMANSKY VLADIMIR M. Utilization of iron additives for advanced control of NO_x emissions from stationary combustion sources[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 3287—3293.
- [10] CHEN WEI YIN, LIU TANG. Variables, kinetics and mechanisms of heterogeneous reburning[J]. *AIChE Journal*, 2001, 47(12): 2781—2797.
- [11] ZHONG B J, SHI W W, FU W B. Effect of catalysts on the NO reduction during the reburning with coal chars as the fuel[J]. *Combust Sci and Tech*, 2001, 164: 239—251.
- [12] 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.
- [13] NAZEER W A, JACKSON R E, PEART J A, *et al.* Detailed measurements in a pulverized coal flame with natural-gas reburning[J]. *Fuel*, 1999, 78(6): 689—699.
- [14] 韩元才, 徐明厚, 周怀春, 等. 煤粉燃烧[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

(何静芳 编辑)

新技术 新产品

船用增压锅炉烟气净化器的国产化

增压锅炉的排烟含有许多杂质,如固体颗粒、SO_x、雾化燃油的蒸汽携带盐分等等,如不净化,这些杂质在<600℃的高温高速烟气下进入燃气轮机,将缩短燃气轮机的寿命,降低其效率甚至发生事故,所以船用增压锅炉必须设有烟气净化器。净化器由于受高温高速带腐蚀性和固体颗粒的冲刷,净化器片的材料要求高,加工难度大,焊接水平要求高,目前我国船用增压锅炉的净化器全部靠进口,而且许多船用增压锅炉机组还是整套进口的。其实,船用增压锅炉机组除净化器以外的部件,如炉体受热面配风器、燃油雾化器以及与之配套的燃气轮压气机组蒸汽轮机组,国内都早已能制造。所以净化器的国产化就成为船用增压锅炉机组国产化的关键。

目前国内外耐高温抗腐蚀耐磨损的新钢种不断应用于超临界机组,国产亚临界和超临界机组也在不断地投入运行或制造中,要找到适用于船用增压锅炉烟气净化器的用钢已不算难事,何况净化器烟温虽高,但并不像受热面那样承受压力(仅承受烟气的冲击力)。由于数控机床的发展,净化器片所要求的精度,已能迎刃而解,我国的焊接技术对净化器的要求也没问题,故增压锅炉净化器无论从材料、加工和焊接都不应成为国产化的难题。

在目前的条件下,武汉海军工程大学动力工程学院研制出船用增压锅炉净化器。该净化器经试验能分离颗粒径在100~1000 μm之间的固体颗粒净化器压降也甚小,现已作为进口船用增压锅炉烟气净化器的备品,虽尚无实际运行的考验,但应该说,这一研制的成功,为我国自行设计和制造船用增压锅炉净化器创造了条件,为我国船用锅炉机组国产化开了一个好头。

are the hydrodynamic-loop analytic method for the said boilers, the calculation method and operational procedures of hydrodynamic working points for the boiler as a whole. **Key words:** hot water boiler, natural circulation, hydrodynamic calculation, hydrodynamic-loop analytic method

双旋流气体燃烧器冷态流动特性的实验研究 = **An Experimental Study of Cold-state Flow Characteristics of Dual-swirl Gas Burners** [刊, 汉] / JIA Qiong, LIU Ming, CHE De-fu, et al (Energy Source and Power Engineering College under the Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, Post Code: 710049) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(5). — 477 ~ 481

An experimental study was conducted of the cold-state flow field of a dual swirl gas burner model through the use of an IFA 300 type two-dimensional constant-temperature hot-wire anemometer system. The transient velocity distribution and turbulent flow intensity at different locations of the flow field were measured. The research results show that the said burner can organize a rational aerodynamic field and have a comparatively good adaptability to load changes. When the flow fields in different diffuser outlet structures are compared, it can be found that installing a convergent-divergent diffuser outlet of certain structure can better contribute to a stable, effective and clean combustion of fuel. A rotating jet flow assuming different directions can be detrimental to a uniform mixing of fuel and air and greatly reduce the length of the return flow zone. Such a structure should be avoided during the design of burners. **Key words:** swirl burner, gas combustion, hot-wire anemometer, cold state, convergent-divergent diffuser outlet

微细化煤粉再燃还原 NO 的反应动力学机制 = **Dynamics Mechanism Governing a NO Reduction Reaction During the Reburning of Superfine Pulverized Coal** [刊, 汉] / LIU Zhong, YAN Wei-ping (Energy Source and Power Engineering College under the North China Electric Power University, Baoding, China, Post Code: 071003), SONG Qiang, YAO Qiang (Education Ministry Key Laboratory on Thermal Sciences and Power Engineering under Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(5). — 482 ~ 486

With blended coals (bitumite and lignite) in three kinds of fineness, Datong-origin bitumite in one kind of fineness and Xingtai origin lean coal in the form of superfine pulverized coal all serving as reburning fuel, and having prepared a simulation flue-gas by using N₂, O₂, CO₂ and NO, an experimental study was conducted of NO reduction by reburning in a 1 300 °C and 1 100 °C EFR (entrained flow reactor) along with an analysis of its chemical reaction dynamics mechanism. The experimental results show that the chemical reaction rate of superfine pulverized coal reburning involving NO reduction is jointly controlled by diffusion-reaction dynamics. Hence, raising the temperature in the reburning zone, using pulverized coal with a high reaction activity as reburning fuel or increasing the fineness of reburned pulverized coal, all these measures can significantly enhance the chemical reaction rate of NO reduction through reburning, thereby properly shortening the residence time of pulverized coal in the reburning zone. However, if the residence time of the pulverized coal in the reburning zone is shorter than 0.6 s, the efficiency of NO reduction will drop drastically. Meanwhile, the pulverized coal burn-out rate will also be reduced. It has been found that with superfine pulverized coal serving as a reburning fuel, the suitable residence time in the reburning zone should be about 0.8 s. **Key words:** superfine pulverized coal, reburning, NO, reaction dynamic mechanism, experiment

循环流化床脱硫塔内流场及气固分离特性数值模拟 = **Numerical Simulation of the Flow Field in a Circulating Fluidized Bed Desulfurizer and Its Gas-solid Separation Characteristics** [刊, 汉] / GAO Jian-min, QIN Yu-kun, GAO Ji-hui, et al (Energy Source Science and Engineering College under Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2006, 21(5). — 487 ~ 490

A numerical simulation was conducted of the gas-phase turbulent flow and particle-phase pulsating flow within the gas-sol-