

# 空气分离/烟气再循环技术基础研究进展

李庆钊, 赵长遂

(东南大学热能工程研究所 洁净煤发电及燃烧技术教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

**摘 要:** 分离回收矿物燃料燃烧产生 CO<sub>2</sub> 的技术被认为是近期内减缓 CO<sub>2</sub> 排放的较为可行的措施。在众多 CO<sub>2</sub> 分离回收技术中, 空气分离/烟气再循环技术(O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧技术)具有明显的优势和较强的应用前景。本文介绍了全球 CO<sub>2</sub> 的排放情况, 总结了空气分离/烟气再循环技术的提出背景和研究现状, 并重点阐述了 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下煤粉燃烧及各种污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 及超细颗粒物)的排放特性, 指出了目前研究的不足之处和存在的问题。O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下煤粉燃烧速率低, 火焰发暗且燃烧不稳定, 污染物生成及钙基脱硫剂的脱硫规律与传统方式存在明显差异, 研究 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下煤粉的燃烧特性及多种污染物的协同控制机理, 将是今后工作的重点。

**关键词:** 空气分离/烟气再循环技术; O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧; SO<sub>2</sub>; NO<sub>x</sub>

中图分类号: TQ534.9

文献标识码: A

## 前 言

在过去的 100 年中, 全球平均地面气温已增加 0.3~0.6 °C。政府间气候变化专门委员会(IPCC)第三次评估报告指出<sup>[1]</sup>, 近 50 年内的气候变暖主要是由于向空气中排放了大量的温室效应气体的缘故, 其中 CO<sub>2</sub> 占 56%。从 1800 年至今, 大气中的 CO<sub>2</sub> 含量由 280×10<sup>-6</sup> 上升到 360×10<sup>-6</sup>, 其中 70% 的增加量发生

在近 50 年中。可以预料, 随着 2012 年“后京都时代”的到来, 温室气体排放将由于经济的加速发展而急剧上升。

针对气候变暖给全球带来的严重经济损失, 1997 年 12 月召开的联合国气候变化框架公约第三方缔约方大会通过了《京都议定书》。截至 2004 年底, 得到了全球 141 个国家和地区的批准, 至 2005 年 2 月 16 日正式生效。我国于 2002 年郑重承诺核准《京都议定书》, 最近又相继在 863 计划和 973 计划中列入了 CO<sub>2</sub> 减排的研究课题。作为全球变暖主要贡献者的 CO<sub>2</sub> 主要产生于矿物燃料的燃烧过程, 而电力生产中排放的 CO<sub>2</sub> 占 CO<sub>2</sub> 排放总量的 30% 以上, 是 CO<sub>2</sub> 的一个集中排放源, 控制和减缓电力生产中 CO<sub>2</sub> 排放对于解决全球变暖和温室效应问题具有重要意义。

## 1 空气分离/烟气再循环技术

减少电力生产过程中 CO<sub>2</sub> 排放、实现 CO<sub>2</sub> 分离的前提是获取高 CO<sub>2</sub> 浓度的烟气, 而常规燃煤电站锅炉排烟中 CO<sub>2</sub> 的浓度一般

为 14%~16%, 直接从此烟气中分离回收低浓度的 CO<sub>2</sub> 将使电站效率降低 7%~29%, 发电成本增加 1.2~1.5 倍<sup>[2]</sup>。因此, 提高烟气中 CO<sub>2</sub> 的浓度将会大大降低分离回收 CO<sub>2</sub> 的成本。

空气分离/烟气再循环技术又称 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧技术, 也正是在这一前提下提出的, 该方法是利用空气分离获得的 O<sub>2</sub> 和部分循环烟气的混合物来代替空气与燃料组织燃烧, 从而提高排烟中 CO<sub>2</sub> 的浓度。通过循环烟气来调节燃烧温度, 同时循环烟气又替代空气中的氮气来携带热量以保证锅炉的传热和热效率, 其原理如图 1 所示。与传统燃烧方式不同, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧技术具有以下特点: (1) 在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下, 为了获得与空气气氛相似的绝热火焰温度, 气氛中氧浓度需高达 30%, 同时为保证燃烧, 烟气中 O<sub>2</sub> 过量系数约为 3%~5%; (2) 高浓度 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的存在使得

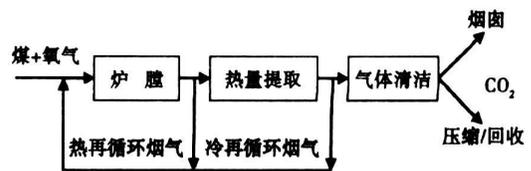


图 1 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧技术原理示意图

收稿日期: 2006-09-30; 修订日期: 2006-11-16

基金项目: 国家重点基础研究发展计划基金资助项目(2006CB705806)

作者简介: 李庆钊(1979-)男, 河北邢台人, 东南大学博士研究生。

混合气体具有较高的比热和辐射特性, 锅炉的辐射换热与空气气氛燃烧有较大差异; 另外, 由于 CO<sub>2</sub> 与 N<sub>2</sub> 摩尔质量的差异也使得烟气的密度大大增加; (3) O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧过程中, 大比例的烟气循环使得锅炉的排烟量降低 80% 左右, 锅炉排烟热损失大大降低; (4) 与空气气氛相比, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧技术中烟气的多次循环使得炉内存在着较高的 SO<sub>2</sub> 浓度, 更适于炉内高温脱硫; 同时烟气多次循环使得 NO<sub>x</sub> 排放大大降低。

O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧技术自 Home 和 Steinburg 于 1981 年提出以来, 引起了人们的广泛关注。1982 年美国阿贡国家实验室 (ANL) 率先开展 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧方式的研究, 日本、加拿大、英国、荷兰、法国及瑞典等国也都投入巨资, 对 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧方式的各个方面进行了研究。美国、日本、加拿大等国已进行了中试研究, 结果显示该种新型燃烧方式具有很高脱硫脱硝效率 (不采用任何措施时脱硝率可高达 80%, 喷钙脱硫效率可达 90% 以上), 加上其低价完全脱碳能力, 使得这种燃烧方式更具吸引力, 应用前景更加光明。

虽然到目前为止尚无 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧电站的运行, 但实验研究和小型试验已经提供了商业电站相关的设计参数和运行基础。美国 (Argonne, Air Liquide)、加拿大 (CANMET)、日本石川岛播磨重工 (IHI) 以及国际火焰研究基金 (IFRF) 已经开展了技术和设备的研究, 同时也对其可行性和经济性进行了评价<sup>[3]</sup>。

关于捕获 CO<sub>2</sub> 的成本, 相关的研究还将 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧技术、燃烧后捕获 CO<sub>2</sub> 和 IGCC 技术进行了评估比较, 结果表明 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃

烧技术具有明显的优势。从 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 循环燃烧方式的技术经济性评价来看, 可以得到如下结论:

- 用 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧技术改造已有的电站在技术和经济性上都是可行的;

- 对于电站而言, 采用 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧技术回收隔离 CO<sub>2</sub> 是相当有竞争力的技术;

- O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧系统中空分装置成本最大。尽管如此, 这些成本与脱硫脱硝成本的花费相当, 并且由于排烟量的大幅减少还会提高锅炉效率;

- O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧方式能够实现煤炭的洁净利用。

德国目前已经开始实施 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧技术的商业化应用, 已经在建一台 30 MW 的 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧方式的电站。

## 2 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧技术研究现状

### 2.1 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 燃烧特性

国外对 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下煤粉燃烧特性的研究主要集中在煤粉着火温度、火焰传播速度、燃烧速率、着火稳定性及燃尽率等方面。

在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下煤粉燃烧受环境气氛的影响较大, 与空气气氛相比, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下煤粉燃烧火焰不稳定且颜色发黑, 未燃尽碳含量较高; 同时发现, 火焰的传播速度明显低于 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>/Ar 气氛下, 提高 O<sub>2</sub> 浓度可使其有所改善, 主要原因在于高比热的 CO<sub>2</sub> 使得煤粉着火延迟<sup>[4-5]</sup>。Nozaki Tohiro 在 IHI 的 1.2 MW 煤粉燃烧试验台上的试验<sup>[6]</sup> 以及 Zheng Ligang 采用 FACT (facility for analysis of chemical thermodynamics) 方法的计算也都证明了这一点<sup>[7]</sup>。Liu Hao 等人在 20 kW 的下行

火焰燃烧器 (down-fired combustor) 试验台上的研究指出, 在 30% O<sub>2</sub>/70% CO<sub>2</sub> 的气氛燃烧时才可获得相对较高的碳燃尽率以及与空气气氛下相当的燃烧温度<sup>[8-9]</sup>。

在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下, 高浓度 CO<sub>2</sub> 的存在加速了煤焦颗粒的气化反应, Va'rhgyi 通过热重分析发现<sup>[10-11]</sup>, 煤焦与 O<sub>2</sub> 的反应机理并未因高浓度 CO<sub>2</sub> 的存在而受到影响, 其负面效应主要在于使得煤焦反应速率下降。Shaddix 通过模型计算与 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下煤粉燃烧试验结果的对比<sup>[12]</sup>, 发现当模型考虑焦与 CO<sub>2</sub> 的反应在内时, 其计算结果才与试验完全吻合。

刘彦丰对静止环境中单颗粒碳燃烧模型的计算发现<sup>[13]</sup>, 在温度低于 1 750 K 时, 21% O<sub>2</sub>/79% CO<sub>2</sub> 气氛下的燃烧速率低于空气气氛下的燃烧速率; 刘彦通过热重分析得出 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 条件下煤的着火及燃尽温度明显降低、燃烧特性指数提高的结论<sup>[14]</sup>, 其认为 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛可改善燃烧过程、优化燃烧特性等。毛玉如的研究也证明了在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下煤能够稳定燃烧, 但燃烧效率略低于相同 O<sub>2</sub> 浓度的 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛下的燃烧效率<sup>[15-16]</sup>。

不同的研究者都认为, 由于 CO<sub>2</sub> 具有较高的比热, 仅用 CO<sub>2</sub>

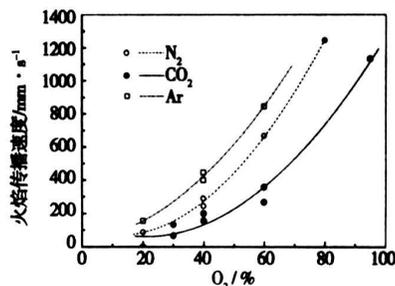


图 2 氧浓度及气氛对火焰传播速度的影响

取代 $N_2$ 会使得燃烧温度及稳定性大大下降,提高送风含氧量可使其得到明显改善。

## 2.2 $O_2/CO_2$ 气氛下 $SO_2$ 排放特性

### 2.2.1 $SO_2$ 释放规律

大量研究表明,由于燃烧气氛的差异, $O_2/CO_2$ 气氛下硫的析出及转化规律与传统燃烧方式有着明显的区别。

在 $O_2/CO_2$ 方式下,由于煤的燃烧和钙基脱硫剂的煅烧分解不同于传统方式,气氛的差异将导致硫发生不同的化学反应, $SO_2$ 的生成速度加快,析出峰值的变化因温度而异,析出量较空气气氛下大为减少<sup>[17-19]</sup>。Croiset发现在 $O_2/CO_2$ 气氛下 $SO_2$ 的转化率由空气气氛下的91%下降为约64%,作者认为其主要原因可能在于 $SO_2$ 向 $SO_3$ 的转化及其在飞灰上的沉积<sup>[19]</sup>。高浓度 $CO_2$ 的存在使得 $SO_2$ 的析出呈现“双峰”结构,其释放浓度在贫燃料区随燃料当量比 $\varphi$ 而增加,但在 $\varphi > 1.2$ 后稍有下降。富燃料区 $SO_2$ 量的下降部分原因可能是在还原性气氛中 $SO_2$ 被还原生成了 $H_2S$ 、 $COS$ 、 $CS_2$ 等含硫物质的结果<sup>[17,20]</sup>。

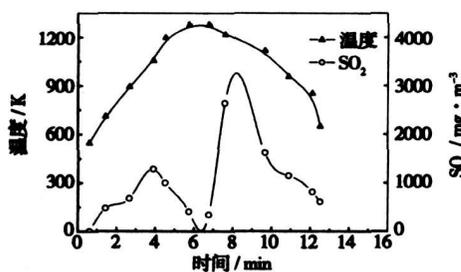
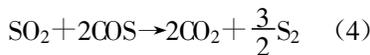
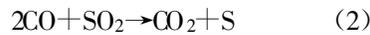


图3 温度变化及 $SO_2$ 释放特性

燃烧方式的差异不仅抑制了 $SO_2$ 的析出,同时改善了煤灰自固硫能力,这也是 $O_2/CO_2$ 气氛下 $SO_2$ 排放量较少的重要原因之一。Kiga<sup>[4]</sup>的研究也发现, $O_2/CO_2$ 气氛下灰份对固硫起了很大的作用。

此外, $O_2/CO_2$ 燃烧过程还产生了不同量的过渡态硫化物 $COS$ ,一方面使得煤中的硫以 $COS$ 的形式排放,降低了 $SO_2$ 的生成量;另一方面在高浓度的 $CO_2$ 下产生的 $CO$ 对 $SO_2$ 还原生成的 $S$ 又与 $CO$ 反应生成 $COS$ ,其过程可描述为:



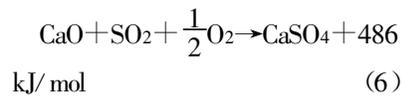
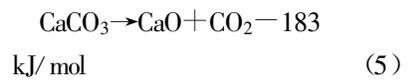
因此,如何同时控制 $SO_2$ 及 $COS$ 的生成也有待进一步的研究。

$SO_2$ 排放量随温度的升高而增加,但不同气氛下 $SO_2$ 排放量的增加幅度不同。在高浓度的 $CO_2$ 气氛下, $SO_2$ 的增加幅度较小,当温度从1200℃变化到1300℃时, $SO_2$ 基本没有明显增加;而空气气氛下,在800~1300℃的温度范围内,可以观察到 $SO_2$ 有明显增加。随 $O_2$ 含量增加,燃烧温度升高, $SO_2$ 转换为 $SO_3$ 的量也增大<sup>[21-22]</sup>。

### 2.2.2 $O_2/CO_2$ 气氛下脱硫剂固硫特性

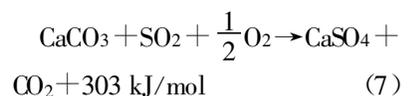
与传统燃烧方式相比, $O_2/CO_2$ 燃烧技术中烟气的多次循环使得炉内存在着较高的 $SO_2$ 浓度,更适于炉内高温脱硫。

在 $O_2/CO_2$ 气氛下,高浓度 $CO_2$ 的存在使得脱硫剂有着与传统方式不同的煅烧与硫化过程,其脱硫机理有着较大的差异。高浓度 $CO_2$ 的存在抑制了石灰石的分解,使得煅烧与脱硫同时进行,既改善了脱硫剂煅烧产物的孔隙结构,又避免了脱硫产物 $CaSO_4$ 对孔隙的堵塞,其脱硫机理的两步反应可表示为:



王宏、张礼知等人发现<sup>[23-26]</sup>,不同浓度的 $CO_2$ 对脱硫剂煅烧的孔隙结构有着不同的影响,低浓度 $CO_2$ 表现为催化 $CaO$ 的烧结,而高浓度 $CO_2$ 则抑制 $CaCO_3$ 的煅烧分解。随着 $CO_2$ 分压的升高,石灰石的分解温度和活化能均增加,但增加幅度不断减小。毛玉如也发现 $O_2/CO_2$ 气氛下<sup>[27]</sup>,脱硫剂煅烧及硫化过程中的孔结构与空气气氛下有着明显的差异。陈传敏通过孔隙结构及XRD衍射分析指出<sup>[28]</sup>,在 $O_2/CO_2$ 气氛下, $CO_2$ 对石灰石分解的抑制使得煅烧产物的比表面积随时间呈现先增加后减小的趋势,其最佳脱硫温度及脱硫效率远高于空气气氛下,作者发现:在 $O_2/CO_2$ 气氛下石灰石分解速率减慢,孔隙的比表面积和比孔容减小,但最可几孔径增大,在延长的热解过程中不断有新鲜的 $CaO$ 生成用于脱硫,而不会因长时间在 $CO_2$ 气氛下发生严重的烧结,避免了孔闭塞的发生,使得脱硫效率提高,最佳脱硫温度提高。

在 $O_2/CO_2$ 气氛下,当 $CO_2$ 的分压超过石灰石煅烧分解的平衡分压时,石灰石将不再热解,而发生直接硫化,其机理反应为:



直接硫化过程中石灰石的烧结程度大为下降,硫化程度明显提高。直接硫化过程中 $CO_2$ 的释放使得硫酸钙产物层具有多孔结构,随着硫化程度的增加,硫化速率并不会因此而急剧下降<sup>[29-30]</sup>。Liu, H 通过对 $O_2/CO_2$

气氛下石灰石的硫化试验及模拟<sup>[31]</sup>；发现 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 煤粉燃烧系统的炉内脱硫效率比常规方式高 3~5 倍，其主要原因有如下几方面：(1) O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 煤粉燃烧系统中由于烟气的多次循环增加了 SO<sub>2</sub> 在炉内的实际停留时间，从而延长了脱硫过程；同时，高浓度的 CO<sub>2</sub> 抑制了石灰石的烧结，为新鲜石灰石煅烧脱硫提供了良好的环境；(2) O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 煤粉燃烧系统中由于烟气的再循环使得炉内 SO<sub>2</sub> 浓度升高，抑制了 CaSO<sub>4</sub> 的分解，从而使脱硫效率提高；(3) 在高 CO<sub>2</sub> 浓度下，CaCO<sub>3</sub> 直接硫化与 CaO-SO<sub>2</sub> 硫化机理不同。

温度对直接硫化过程影响较大，提高温度后其反应速率增大，且其表观活化能随着 Ca 转化率的升高而增加；而 CO<sub>2</sub> 分压对其几乎没有影响，提高 CO<sub>2</sub> 分压只是延缓了石灰石的分解；另外，直接硫化的反应速率在 5% 的 O<sub>2</sub> 分压以下随 O<sub>2</sub> 浓度而增加，而超过 5% 后 O<sub>2</sub> 对直接硫化不再有什么影响<sup>[28]</sup>。刘彦等人还考查了金属盐类对 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下石灰石直接硫化的影响<sup>[32~33]</sup>，发现 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 对石灰石的调质处理可使其获得较好的孔结构和孔尺寸分布，并且在 Ca:Na 离子比为 15 时达到最佳，其比表面积由 0.740 3 m<sup>2</sup>/g 增加为 1.679 0 m<sup>2</sup>/g，孔隙率由 55.527 6% 升为 72.2453%。硫化转化率明显提高，活化能由 150 kJ/mol 减少为 105 kJ/mol，并且硫化速率加快。

### 2.3 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下 NO<sub>x</sub> 析出特性

低 NO<sub>x</sub> 排放特性是 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 新型燃烧技术的一大特点。在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下，燃煤 NO<sub>x</sub> 的排放大大降低，约为空气气氛下燃煤 NO<sub>x</sub> 排放量的 1/4 ~ 1/

3<sup>[4~5, 34~35]</sup>。

在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下，NO<sub>x</sub> 排放较低的主要原因在于：(1) 避免由于 N<sub>2</sub> 存在而引起的热力 NO<sub>x</sub> 及快速 NO<sub>x</sub> 的生成；(2) 高浓度的 CO<sub>2</sub> 气氛下生成较高含量的 CO，使得 NO 及循环 NO<sub>x</sub> 在焦表面发生 NO/CO/char 还原反应；(3) 还原性物质再燃、燃料 N 与循环 NO<sub>x</sub> 的相互作用以及碳氢物质的还原使得 NO<sub>x</sub> 的排放进一步降低。

Okazaki, K 等人在小型试验台上考查了 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下 NO<sub>x</sub> 的排放特性<sup>[36]</sup>，认为 NO<sub>x</sub> 排放较低的主要机理在于循环 NO<sub>x</sub> 的还原，在烟气循环比高达 80% 的情况下约有 50% 的循环 NO<sub>x</sub> 被还原。Hu 在循环烟气比为 0~0.4 的情况下<sup>[17, 37~38]</sup>，也发现循环 NO<sub>x</sub> 的还原效率与燃料的当量比及烟气的循环比相关，在燃料当量比 φ > 1.4 时，高于 60% 的循环 NO 得到还原，主要由于在富燃料区煤热解产生大量的 CH 自由基、CO 等还原性组份的均相反应以及煤焦非均相反应将 NO 还原为 N<sub>2</sub>、HCN、NH<sub>3</sub>；提高循环比，循环 NO 的还原效率增加。另外，Hu 还研究了煤质特性对 NO<sub>x</sub> 还原的影响，发现燃料 N 向挥发份物质的相对析出率以及挥发份 N 与焦炭 N 之比对 NO<sub>x</sub> 的释放至关重要。还发现，NO<sub>x</sub> 在贫燃料区随着燃料化学当量比 φ 而增加，在 φ > 0.8 后急剧下降，其峰值浓度在 φ = 0.8 时的 20% O<sub>2</sub>/80% CO<sub>2</sub> 气氛下约 143 mg/m<sup>3</sup>，远低于纯氧燃烧时 1 292 mg/m<sup>3</sup>、空气气氛下的 287 mg/m<sup>3</sup>，但在 φ > 1.4 后 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下几乎降到同一水平，与 O<sub>2</sub> 浓度不再相关；NO<sub>x</sub> 释放指数 (mg-N/g Coal-fed) 在贫燃料区及富燃料区均一直下降。

温度对 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下 NO<sub>x</sub> 的排放有着重要的影响，王宏研究发现<sup>[39]</sup>，在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下，700~900 °C 是 NO<sub>x</sub> 的生成随温度变化最敏感的区域。Croiset E<sup>[19]</sup> 及 Liu Hao<sup>[8]</sup> 等人也都发现由于提高送风 O<sub>2</sub> 浓度而导致燃烧温度的增加，加速了 NO<sub>x</sub> 生成的均相及非均相反应，使得 NO 的释放速率加快。Hu 研究指出<sup>[17]</sup>，当温度从 1 123 K 升至 1 573 K 时，NO<sub>x</sub> 排放峰值浓度在 N<sub>2</sub> 气氛下增加 50%~70%，在 CO<sub>2</sub> 气氛下增加了 30%~50%；温度对循环 NO 的还原没有明显的影响，提高温度虽然加速了燃料 N 向 NO 的转化，但也加快了挥发份的析出，使得燃烧的初始阶段具有较高的挥发份浓度，促使 NO 的还原，同时也在高温下也加快了煤焦对 NO 的还原。HCN 的释放随着温度的升高而加快，另外在富燃料区还检测到一种含 N 的高分子物质，在高温下也加快了其向 HCN 及 NH<sub>3</sub> 的分解。

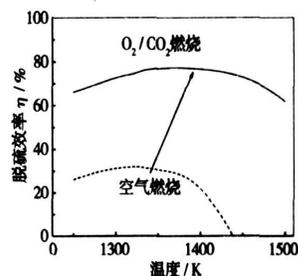


图 4 温度对直接脱硫效率的影响

Liu Hao 在 20 kW 燃烧试验台上也发现在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下 N 转化率小于空气气氛时<sup>[8~9]</sup>，当采用 O<sub>2</sub> 分级燃烧时可使燃料 N 的转化率从无分级时的 22.6% 下降到 7.5%；循环 NO<sub>x</sub> 的浓度对其还原效率似乎没什么影响。

### 2.4 超细颗粒物排放特性及痕量元素迁移规律

燃煤过程中大部分超细颗粒物的形成是由于难熔氧化物的气化再生的结果<sup>[40~41]</sup>。在煤焦燃烧着的颗粒周围, 还原气体的存在使得氧化物发生气化(如:  $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ), 一氧化物从煤焦颗粒周围扩散后遇氧重新生成其氧化物的颗粒物固体。Krishnamoorthy 等人考查了环境气氛(如  $\text{CO}_2$  浓度)对燃烧颗粒内  $\text{CO}/\text{CO}_2$  之比的影响<sup>[42]</sup>, 随着  $\text{CO}_2$  浓度的增加将引起燃烧颗粒内  $\text{CO}/\text{CO}_2$  之比的显著降低, 还原性气氛的加强将最终造成难熔氧化物的气化及超细颗粒物的生成的加剧。

Zheng 利用 FACT 软件对煤粉在  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  混合物及空气中燃烧时<sup>[7]</sup>, 痕量元素的分布及迁移状况做了分析, 发现环境气氛对 Hg、Cd、As、Se 释放总量及其气相化合物的形态没有影响。但与传统空气燃烧相比, 在  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧方式下, 由于烟气的多次循环有可能致使炉内气相中存在着较高的 Hg、Cd、As、Se 化合物浓度。

关于  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  煤粉燃烧下超细颗粒物及痕量元素的生成和排放, 目前报导甚少, 研究极不充分。由于燃烧方式的不同, 燃烧介质的差异, 在  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  气氛下超细颗粒物及痕量元素的行为机理可能有别于常规空气气氛燃烧。因此, 这方面的研究工作有待进一步深入。

### 3 尚待解决的问题

$\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧技术标志着煤的燃烧方式和利用理念的变革, 是能源与环境领域发展的新方向。目前,  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧技术的研究虽取得了一定的进展, 但仍有许多问题有待于研究和解决。

#### 3.1 $\text{O}_2/\text{CO}_2$ 燃烧技术

相对传统的空气助燃技术而言,  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  循环燃烧技术是一种崭新的燃烧方式。由于  $\text{CO}_2$  的比热及热辐射能力较空气有较大的变化, 对煤粉燃烧必然产生巨大影响。在高浓度  $\text{CO}_2$  气氛下, 火焰传播速度、燃烧稳定性、煤的燃尽特性以及在高浓度  $\text{CO}_2$  气氛下煤粉颗粒的热解与燃烧反应动力学特性都将发生改变, 有必要对其加以深入的研究。

#### 3.2 $\text{O}_2/\text{CO}_2$ 燃烧方式下 $\text{NO}_x$ 的生成机理及控制技术

低  $\text{NO}_x$  排放是  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧方式的一大特点, 但在  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  气氛下,  $\text{NO}_x$  的生成转化机理及矿物质变迁行为对其的影响以及如何实现脱硫脱硝及其它污染物的协同控制有必要进行深入的研究。

#### 3.3 $\text{O}_2/\text{CO}_2$ 燃烧方式下 $\text{SO}_2$ 脱除机理与技术

高浓度  $\text{CO}_2$  气氛下, 钙基脱硫剂的煅烧及硫化机理将发生根本的转变。为了较大幅度地提高脱硫效率, 有必要研究不同条件下  $\text{SO}_2$  的生成控制, 协同钙硫比、燃料喷入量以及烟气循环比之间的关系。

#### 3.4 $\text{O}_2/\text{CO}_2$ 燃烧方式下煤中矿物质的变化行为

煤中矿物质的变化行为和特性严重地影响着燃烧装置的安全经济运行, 而这些物质的变化行为和特性又与燃烧过程的环境气氛密切相关。在  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧方式下, 高浓度  $\text{CO}_2$  气氛对矿物质的变化行为及燃烧装置中的积灰、结渣过程的影响有必要深入研究。

#### 3.5 $\text{O}_2/\text{CO}_2$ 燃烧方式下超细颗粒物排放特性及痕量元素迁移规律

有关  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧方式下煤粉燃烧过程超细颗粒物及痕量元素的生成和排放, 目前报导甚少,

研究极不充分。燃烧方式的不同、燃烧介质的差异将造成  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  气氛下超细颗粒物及痕量元素的行为机理可能有别于常规空气气氛燃烧, 因此, 这方面的研究工作有待进一步深入。

### 4 结束语

通过分离捕集、存储和利用矿物燃料燃烧产生的  $\text{CO}_2$  的技术被认为是近期内减缓  $\text{CO}_2$  排放的较为可行的措施。

空气分离/烟气再循环技术即  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧技术的提出标志着煤的燃烧方式和利用理念的变革。作为一种新型的燃烧技术,  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧技术不仅具有低成本分离回收  $\text{CO}_2$  的特点, 而且具有较低的  $\text{NO}_x$  排放和高的脱硫效率, 在众多  $\text{CO}_2$  分离回收技术中,  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧技术具有明显的优势和较强的应用前景。

国内外对  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  燃烧技术做了不少的研究工作, 但在燃烧机理、污染物的排放及协同控制技术以及锅炉的改造设计等方面仍需开展进一步的工作。

#### 参考文献:

- [1] IPCC. Climate change 2001- the scientific basis, summary for policy makers of the working group 1 report [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [2] 阎维平. 温室气体的排放以及烟气再循环煤粉燃烧技术的研究 [J]. 中国电力, 1997(6): 59-62.
- [3] BUHRE B J P, ELLIOTT L K, SHENG C D et al. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2005 31: 283-307.
- [4] KIGA T, TAKANO S, KIMURA N, et al. Characteristic of pulverized-coal combustion in the system of oxygen/ recycled flue gas combustion [J]. Energy Convers Mgmt, 1997 38(Suppl) 129-134.
- [5] KIMURA N, OMATA K, KIGA T, et al.

The characteristics of pulverized coal combustion in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures for CO<sub>2</sub> recovery [ J ] . *Energy Convers Mgmt* 1995, 36(6~9): 805—808.

[ 6 ] NOZAKI TOHOHIRO, TAKANO SHINICHI. Analysis of the flame formed during oxidation of pulverized coal by an O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mixture [ J ] . *Energy*, 1997, 22(2/3): 199—205.

[ 7 ] ZHENG LIGANG, FURIMSKY EDWARD. Assessment of coal combustion in O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> by equilibrium calculations[ J ] . *Fuel Processing Technology*, 2003, 81: 23—34.

[ 8 ] LIU HAO, RAMLAN ZAILANI, BERNARD M GIBBS. Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> [ J ] . *Fuel*, 2005, 84: 833—840.

[ 9 ] LIU HAO, RAMLAN ZAILANI, BERNARD M GIBBS. Pulverized coal combustion in air and in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures with NO<sub>x</sub> recycle[ J ] . *Fuel*, 2005, 84: 2109—2115.

[ 10 ] VA' RHEYI G, SZABO' P, JAKAB E, TILL F. Mathematical modeling of char reactivity in Ar-O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixtures [ J ] . *Energy Fuels*, 1996, 10: 1208—1214.

[ 11 ] VA' RHEYI G, TILL F. Comparison of temperature-programmed char combustion in CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and Ar-O<sub>2</sub> mixtures at elevated pressure [ J ] . *Energy Fuels*, 1999, 13: 539—540.

[ 12 ] SHADDIX C R MURPHY J J. Coal char combustion reactivity in oxy-fuel applications //20<sup>th</sup> Annual Pittsburgh Coal Conference[ C ] . Pittsburgh, PA, 2003. 354—368.

[ 13 ] 刘彦丰, 阎维平, 宋之平. 炭/碳粒在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛中燃烧速率的研究[ J ] . *工程热物理学报* 1999, 20(6): 669—772.

[ 14 ] 刘彦, 周俊虎, 方磊等. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛煤粉燃烧及固硫特性研究[ J ] . *中国电机工程学报* 2004, 24(8): 224—228.

[ 15 ] 毛玉如, 方梦祥, 骆仲决, 等. 富氧气氛下循环流化床煤燃烧试验研究[ J ] . *燃烧科学与技术*, 2005 11(2): 188—191.

[ 16 ] 毛玉如, 方梦祥, 骆仲决, 等. 循环流化床富氧燃烧技术的试验研究[ J ] . *锅炉技术*, 2004, 35(6): 27—31.

[ 17 ] HU Y, NAITO S, KOBAYASHI N, et al. CO<sub>2</sub> NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases[ J ] . *Fuel*, 2000, 79: 1925—1932.

[ 18 ] 王宏, 邱建荣, 郑楚光. 燃煤在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 方式下 SO<sub>2</sub> 生成特性的研究[ J ] . *华中科技大学学报*, 2002, 30(1): 100—102.

[ 19 ] CROISSET E, THAMBIMUTHU K V. NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions from O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> recycle coal combustion[ J ] . *Fuel*, 2001, 80: 2117—2121.

[ 20 ] 韩奎华, 路春美, 侯庆伟, 等. 煤在不同 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下燃烧硫析出特性研究[ J ] . *燃料化学学报* 2004, 32(5): 517—521.

[ 21 ] 董学文, 王宏, 刘豪, 等. 不同气氛下燃煤 SO<sub>2</sub> 的排放规律研究[ J ] . *环境科学学报*, 2003 23(3): 322—326.

[ 22 ] 王宏, 董学文, 王泉海, 等. 新型燃烧方式下 SO<sub>2</sub> 脱除机理[ J ] . *化工学报*, 2005, 56(10): 1948—1954.

[ 23 ] 张礼知, 王宏, 张庆丰, 等. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下燃煤的钙基脱硫规律的试验研究[ J ] . *燃料化学学报* 2000, 28(6): 508—512.

[ 24 ] 王宏, 张礼知, 陆晓华, 等. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 方式下钙基吸收剂在脱硫过程中微观结构变化的研究[ J ] . *工程热物理学报*, 2001, 22(1): 127—129.

[ 25 ] 王宏, 张礼知, 邱建荣, 等. 高 CO<sub>2</sub> 浓度下钙基吸收剂脱硫的实验研究[ J ] . *工程热物理学报*, 2001, 22(3): 374—377.

[ 26 ] 周英彪, 郑瑛, 张礼知, 等. 空气与 O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> 气氛下钙基脱硫剂固硫规律的试验研究[ J ] . *热能动力工程*, 2001, 16(4): 409—411.

[ 27 ] 毛玉如, 方梦祥, 骆仲决. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下石灰石煅烧分解的动力学和热力学研究[ J ] . *电力环境保护*, 2004, 20(4): 43—45.

[ 28 ] 陈传敏, 赵长遂, 韩松, 等. 石灰石直接硫化实验研究[ J ] . *锅炉技术*, 2005, 36(3): 64—67.

[ 29 ] ZHONG QIN. Direct sulfation reaction of SO<sub>2</sub> with calcium carbonate [ J ] . *Thermochimica Acta*, 1995, 260: 125—136.

[ 30 ] QIU KUANRONG, LINDQVIST OLIVER. Direct sulfation of limestone at elevated pressures[ J ] . *Chemical Engineering Science* 2000, 55: 3091—3100.

[ 31 ] LIU H, KATAGIRI S, KANEKO U, et al. Sulfation behavior of limestone under high CO<sub>2</sub> concentration in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> coal combustion[ J ] . *Fuel*, 2000, 79: 945—953.

[ 32 ] 刘彦, 周俊虎, 张永生, 等. 金属盐对 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 煤粉混燃钙基脱硫反应的影响[ J ] . *燃料化学学报*, 2004, 32(5): 531—536.

[ 33 ] 刘彦, 周俊虎, 赵晓辉, 等. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 对 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下 CaCO<sub>3</sub> 固硫特性的影响研究[ J ] . *高校化学工程学报*, 2005, 19(2): 263—267.

[ 34 ] 于岩, 阎维平, 刘彦丰, 等. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下 O<sub>2</sub>、CO 对 NO 排放特性影响的实验研究[ J ] . *华北电力大学学报*, 2004, 31(2): 28—31.

[ 35 ] 于岩, 阎维平, 刘彦丰, 等. 空气分离/烟气再循环技术中 NO<sub>x</sub> 排放特性及机理分析[ J ] . *热力发电*, 2003, 10: 47—49.

[ 36 ] OKAZAKI K, ANDO T. NO<sub>x</sub> reduction mechanism in coal combustion with recycled CO<sub>2</sub> [ J ] . *Energy*, 1997, 22(2/3): 207—215.

[ 37 ] HU Y Q, KOBAYASHI N, HASATANI M. The reduction of recycled-NO<sub>x</sub> in coal combustion with O<sub>2</sub>/recycled flue gas under low recycling ratio [ J ] . *Fuel*, 2001, 80: 1851—1855.

[ 38 ] HU Y Q, KOBAYASHI N, HASATANI M. Effects of coal properties on recycled-NO<sub>x</sub> reduction in coal combustion with O<sub>2</sub>/recycled flue gas [ J ] . *Energy Conversion and Management*, 2003, 44: 2331—2340.

[ 39 ] 王宏, 董学文, 邱建荣, 等. 燃煤在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 方式下 NO<sub>x</sub> 生成特性的研究[ J ] . *燃料化学学报*, 2001, 29(5): 458—462.

[ 40 ] QUANN R J, SAROFIM A F. Vaporisation of refractory oxides during pulverised coal combustion //Nineteenth Symposium (International) on Combustion [ C ] . Pittsburgh, The Combustion Institute, 1982. 1429—1440.

[ 41 ] QUANN R J, NEVILLE M, SAROFIM A F. A laboratory study of the effect of coal selection on the amount and composition of combustion generated submicron particles [ J ] . *Combust Sci Technol*, 1990, 74: 245—265.

[ 42 ] KRISHNAMOORTHY G, VERANTH J M. Computational modeling of CO/CO<sub>2</sub> ratio inside single char particles during pulverized coal combustion [ J ] . *Energy Fuels*, 2003 17: 1367—1371.

空气分离/烟气再循环技术基础研究进展 = **Latest Advances in Fundamental Research on Air-separation/Flue Gas Recycling Technology** [刊, 汉] / LI Qing-zhao, ZHAO Chang-sui (Education Ministry Key Laboratory on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology, Thermal Energy Engineering Research Institute under the Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(3). — 231 ~ 236

The technology for separation and recovery of carbon dioxide produced during fossil fuel combustion is regarded as a comparatively feasible measure to alleviate CO<sub>2</sub> emissions in the near future. Among the numerous CO<sub>2</sub> separation and recovery technologies, air separation/flue gas recycling technology (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion technology) has an evident edge and a relatively favorable application prospect. The overall situation of CO<sub>2</sub> emissions worldwide is described and the background for proposing the air separation/flue gas recycling technology outlined along with its latest research findings. The emphasis has been put on the exposition of pulverized coal combustion in the environment of O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> and the emission characteristics of various contaminants (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and super fine particles). The shortcomings and problems existing in the current research are also pinpointed. The pulverized-coal combustion rate in the environment of O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> is low, featuring a kind of unstable burning and a darkening flame. The formation of pollutants and the desulfuration mechanism of a calcium-based desulfurizing agent clearly differ from those of traditional cases. To study the combustion characteristics of pulverized coal in the environment of O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> and concerted control mechanism of various pollutants will be a main focus for future work. **Key words:** air separation/flue gas recycle technology, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>

跨音速压气机叶栅中稠度对弯掠叶栅流场影响的数值分析 = **A Numerical Analysis of the Impact of Solidity on Bowed and Swept Cascade Flow Fields in a Transonic Compressor Cascade** [刊, 汉] / ZHANG Yong-jun (Engineering Thermophysics Research Institute under the Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100080), FENG Guo-tai (College of Energy Sciences and Engineering under Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(3). — 237 ~ 240

A comparison of the numerical calculation results of a transonic stationary cascade with test ones shows that the above calculation results are in relatively good agreement with the test ones. To discuss the applicable conditions of bowed and swept blades in a transonic compressor, a numerical analysis was conducted of the flow fields in bowed and swept blades having bending angles ranging from 0 degree to 30 degrees under a 0 degree incidence angle with the solidity being 1.75, 1.50 and 1.25 respectively. The numerical analysis results indicate that the effectiveness of bowed and swept blades with a high solidity is quite evident. The bowed and swept blades can transform the shock waves at the leading edge into oblique ones and meanwhile weaken the intensity of blade passage shock waves, thus diminishing cascade losses caused by shock waves. It can be verified that under transonic conditions, the magnitude of solidity is an important causative factor in determining whether to use bowed blades or not in stationary cascades. **Key words:** diffusion cascade, bowed and swept blade, solidity, transonic

基于有限元技术的大型汽轮机转子寿命评估系统 = **A Rotor Service-life Evaluation System for Large-sized Steam Turbines Based on Finite Element Technology** [刊, 汉] / WANG Kun, HUANG Shu-hong (College of Energy Source and Power Engineering under Central China University of Science and Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074), HUANG Pei-wei, ZHANG Bo-lin (Hunan Electric Power Test and Research Institute, Changsha, China, Post Code: 410007) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(3). — 241 ~ 244

In combination with service-life evaluation theories and numerical analysis methods for mechanical structures, a study has been conducted of a finite-element-based service-life evaluation system for rotors of large-sized steam turbines. A normalized method was adopted to process the boundary conditions of complicated actual heat exchange in rotors. The boundary