

O₂/CO₂ 气氛下煤燃烧产物的热力学分析

李英杰, 赵长遂, 段伦博

(东南大学 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: 利用 ASPEN PLUS 软件平台对 O₂/CO₂ 气氛下煤的燃烧产物进行了热力学模拟计算, 计算中对煤在 O₂/CO₂ 气氛下和空气中的燃烧产物进行了对比, 研究在 O₂/CO₂ 气氛下燃烧温度、过量氧系数 φ 对煤燃烧产物的影响。结果表明, 煤在 O₂/CO₂ 气氛下燃烧, 形成的 NO_x 量远低于空气气氛中的生成量; 随温度和 φ 增大, NO_x 量增大; 温度对 SO₂ 和 SO₃ 量的生成影响很小; 当 $\varphi < 1$ 时, 随 φ 增大 SO₂ 的量增大, 当 $\varphi > 1$ 时, φ 变化对 SO₂ 量影响不大; 随 φ 增大, SO₃ 有微量增长。计算表明应用 ASPEN PLUS 模拟煤的富氧燃烧是可行的。

关键词: ASPEN PLUS; O₂/CO₂ 气氛; 燃煤过程; 燃烧产物
中图分类号: TQ534.4 文献标识码: A

引 言

采用纯氧代替空气进行助燃的 O₂/CO₂ 循环燃烧方式(富氧燃烧), 是一种既能直接获得高浓度 CO₂, 又能综合控制燃煤污染排放的新一代技术。这种燃烧方式的主要特点是采用烟气再循环, 以烟气中的 CO₂ 来替代空气中的氮气, 与氧一同参与燃烧, 这样能使排烟中的 CO₂ 浓度大为提高(95%以上), CO₂ 无须分离即可利用和处理, 从而有效降低 CO₂ 向大气的排放。近年来, 对于 O₂/CO₂ 气氛下煤的燃烧特性、污染物释放特性及钙基固硫特性等已有一定的报道^[1~5]。

本文采用了大型的反应流程模拟软件 ASPEN PLUS 对煤在 O₂/CO₂ 气氛下的燃烧过程进行模拟计算。对于反应流程中的燃烧反应采用 Gibbs 最小自由能热力学分析方法, 在质量平衡、化学平衡以及能量平衡的基础上研究煤在 O₂/CO₂ 气氛下的燃烧。近年来, ASPEN PLUS 已在煤和生物质的燃烧、气化等领域得到了广泛的应用, 得到许多精确的模拟结果, 即使计算结果和实际数据有差距, 也能够反映化学变化的趋势^[6~7], 但用于模拟煤富氧燃烧的报道尚不多见。应用 ASPEN PLUS 对煤在 O₂/CO₂ 气氛

下燃烧进行模拟, 所得到的各种燃烧产物和热量分布能够为采用富氧燃烧的燃煤电站进行燃烧调整和热力设备设计、改造提供参考数据。

1 O₂/CO₂ 气氛下煤燃烧的 ASPEN PLUS 模拟

应用 ASPEN PLUS 12.1 软件平台对煤在 O₂/CO₂ 气氛下燃烧过程进行模拟, 并与该煤在空气中燃烧的模拟结果进行对比。为了更好地应用该软件描述煤的燃烧过程, 给出以下假设:

(1) 煤热解、燃烧反应完全; (2) 整个模拟过程中没有压力损失; (3) 煤燃烧时先进行热解释放出挥发份和产生焦炭, 再燃烧; (4) 煤热解时燃料氮均转化为 HCN 和 NH₃; (5) 不考虑煤灰的自身固硫。

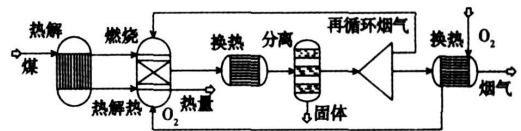


图 1 O₂/CO₂ 气氛下煤燃烧的 ASPEN PLUS 模拟流程图

ASPEN PLUS 模拟流程如图 1 所示, 主要由 6 个反应模块、1 个计算模块、10 股物流和 2 股热流组成。采用收率反应器 RYIELD 模块模拟煤热解过程, 产物设为 O₂、H₂、H₂O、C、HCN、NH₃、S 及灰。采用 Fortran 子模块根据煤的工业和元素分析数据控制热解各产物的量。由于热解中 NO_x 先驱物 HCN 和 NH₃ 的量受热解温度、氮的存在形态及氮氧比等因素的影响而不同, 为了简化计算, 根据文献^[8~10]中检测的 NH₃ 与 HCN 量的关系, 在模拟中选取摩尔比 NH₃/HCN 为 1/14。燃烧过程采用 RGIBBS 模块进行模拟, 该模块采用 Gibbs 自由能最小原理, 在给定的压力、温度和系统组成条件下, 当系统的

收稿日期: 2006-10-16; 修订日期: 2006-11-13

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)基金资助项目(2006CB705806); 江苏省高校研究生科技创新计划基金资助项目(GS06059);

东南大学优秀博士学位论文基金资助项目(X06040)

作者简介: 李英杰(1977—), 男, 山东寿光人, 东南大学博士研究生。

Gibbs 自由能最小时, 化学反应处于热力平衡状态, 此时系统由热力稳定的化学组分和相组成。煤燃烧过程中有着复杂的组分变化和相变, 适合用 RIGIBBS 模块进行模拟, 使用该模块的经典内建计算模型可以得出较为精确的结果。在该模块中的产物设定为 O₂、H₂、H₂O、C、CO、COS、CO₂、N₂、HCN、NH₃、NO、NO₂、N₂O、S、H₂S、SO₂、SO₃ 及灰。SSPLIT 模块模拟气固分

离过程, 把灰从烟气中脱除。模拟中的换热过程采用 HEATX 模块进行, 采用了设定热流出口温度的方法。用 FSPLIT 模块模拟烟气再循环过程, 该模块用来模拟分流过程, 并且各支流的温度、压力和组分等条件均相同, 通过规定该模块中的再循环烟气比例来调整 O₂ 与 CO₂ 的摩尔比。模拟中采用 NX 煤, 其工业分析和元素分析见表 1。

表 1 煤的工业分析和元素分析及硫形态分析

标识	工业分析/%			元素分析/%				硫组成/%				低位发热量 /MJ·kg ⁻¹
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad,t}	S _s	S _p	S _o	
NX	1.29	28.98	25.06	53.63	2.50	10.84	0.68	3.37	0.06	2.16	1.15	22.53

在模拟计算中气氛为 O₂/CO₂ 与空气, 在空气的模拟流程中没有烟气再循环部分, 其它流程与 O₂/CO₂ 气氛相同。在 O₂/CO₂ 气氛下模拟时采用了过量氧系数 φ 的概念, 类比空气燃烧中的过量空气系数 α, 定义如下:

$$\varphi = \frac{V_{O_2, \text{fact}}}{V_{O_2, \text{theory}}} \quad (1)$$

式中: $V_{O_2, \text{theory}}$ —理论氧量; $V_{O_2, \text{fact}}$ —实际氧量。通过设置灵敏度模块计算不同燃烧温度 T 、φ 或 α 对不同气氛下煤燃烧产物的影响, 通过改变烟气再循环比例 r 调整 O₂/CO₂ 的摩尔比, 文中采用质量流量表征烟气中的各产物的量。

计算工况: 燃烧气氛分别为空气和 O₂/CO₂ 气氛(摩尔比为 21/79), NX 煤流量为 1 kg/h, 粒径为 74 μm, 系统压力为 101.325 kPa, T 为 1 000~1 400 °C, φ 或 α 为 0.9~1.4, $0 < r < 1$ 。

2 计算模拟结果及分析

2.1 空气气氛和 O₂/CO₂ 气氛煤燃烧比较

NX 煤在空气和 O₂/CO₂(摩尔比为 21/79) 两种气氛下燃烧, φ 或 α 为 1.1, 计算结果见表 2。O₂/CO₂ 气氛下煤燃烧排烟量明显小于在空气下的排烟量, 这不难理解。O₂/CO₂ 气氛下 NO_x 生成量远小于空气中生成的, 而这一结果已得到试验验证^[3], 主要由于在高浓度 CO₂ 气氛下, C 容易首先气化成 CO, CO 能够把 NO_x 还原成 N₂。另外, 在 O₂/CO₂ 气氛下, 几乎不会形成热力型 NO_x。

O₂/CO₂ 气氛下煤燃烧形成的 SO₂ 量与空气下相差不大, 计算结果与 Liu 等人的试验结论一致^[3], 他们认为 SO₂ 的形成并不依赖于燃烧介质。在 O₂/CO₂

气氛下形成的 SO₃ 量约为空气下的 2 倍, 这可以印证 Croiset 等人在 O₂/CO₂ 气氛下煤燃烧的发现^[4], 试验中发现烟气再循环冷凝的水中有较多的硫酸盐, 因此判断可能形成了较多的 SO₃ 与煤中碱金属发生了反应。O₂/CO₂ 气氛下烟气中的 N₂ 生成量微小, 主要来源于 HCN、NH₃ 的转化及 NO_x 的还原反应。

表 2 两种气氛下排放烟气中的各产物生成量

	空气	O ₂ /CO ₂ 气氛
$T/^\circ\text{C}$	130	130
$V/\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	8.762	2.112
P/kPa	101.325	101.325
$q_m/\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	8.055	2.424
$q_m(\text{O}_2)/\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	0.176	0.177
$q_m(\text{H}_2\text{O})/\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	0.233	0.233
$q_m(\text{N}_2)/\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	5 636.423	6.663
$q_m(\text{CO}_2)/\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	1.940	1.940
$q_m(\text{CO})/\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	27.493	13.440
$q_m(\text{SO}_2)/\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	66.056	65.638
$q_m(\text{SO}_3)/\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$	0.506	1.029
$q_m(\text{NO})/\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	2 837.7	97.993
$q_m(\text{NO}_2)/\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	7.604	0.537
$q_m(\text{N}_2\text{O})/\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	0.224	0.001
$q_m(\text{H}_2)/\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$	0.236	0.115

注: 表中 $q_m(X)$ 表示生成物 X 的质量流量。

两种气氛下, CO₂ 的生成量基本一致。由于在 O₂/CO₂ 气氛下的排烟量较小, 且烟气中的主要产物为 CO₂, 因此在冷凝除水、脱硫后使排烟中的 CO₂ 浓度极高。

2.2 O₂/CO₂ 气氛下温度对燃烧产物的影响

在 O₂/CO₂ 摩尔比为 21/79, φ 为 1.1 时, 研究温度对燃烧产物的影响。计算发现, NO_x 对温度的影响较为敏感。如图 2 所示, 随温度的升高, HCN 和

NH₃ 向 NO_x 的转化增大, 转化为 N₂ 的比例减小, 计算结果与陈传敏等人的试验结果趋势相同^[11]。

NO_x 转化率定义如下:

$$N_{conv} = \frac{N_{NO_x}}{N_{fuel}} \quad (2)$$

式中: N_{conv} 为 NO_x 转化率; N_{NO_x} —NO_x 中的 N 原子数; N_{fuel} —煤中所含氮原子数。

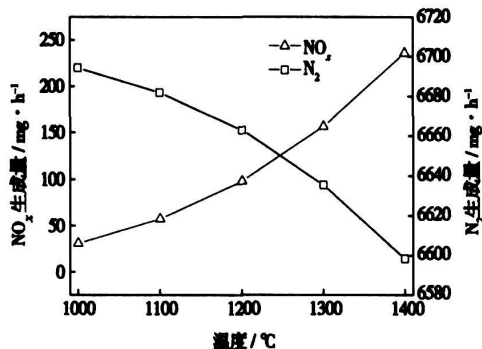


图 2 温度与 NO_x、N₂ 生成量关系曲线

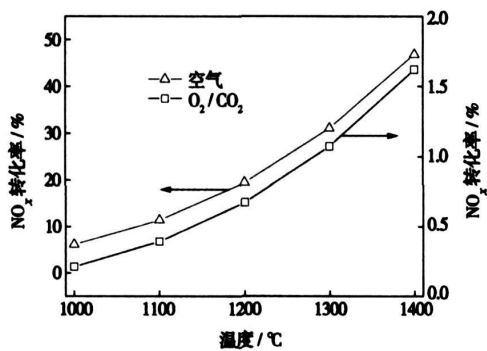


图 3 温度与 NO_x 转化率关系曲线

在 O₂/CO₂ 气氛下 N_{conv} 较低, 温度从 900 °C 增加到 1 400 °C, N_{conv} 仅增加约 1.6% (见图 3)。随温度的升高, O₂/CO₂ 气氛下, 无论是 N_{conv} 还是 N_{conv} 的增值均远小与空气下, N_{conv} 仅为空气下的 3.4% 左右, 这主要是燃烧中 CO 还原 NO_x 造成的, 反应如下:



由图 4 可知, 当温度高于 1 100 °C 时, 随着温度的升高对 SO₂ 和 SO₃ 量仅有微小的变化, 这表明在 O₂/CO₂ 气氛下, 当煤燃烧反应达到热力学平衡和燃烧产物相平衡时, 温度对 SO₂ 和 SO₃ 形成量影响不大。Hu 等人的试验也表明 O₂/CO₂ 气氛下, 温度从 1 123 K 增大

到 1 573 K 对 SO₂ 生成量几乎没有影响^[1]。

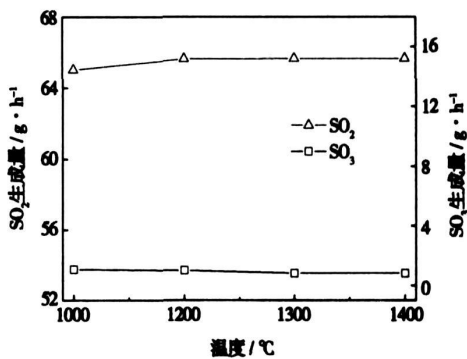


图 4 温度与 SO₂、SO₃ 生成量关系曲线

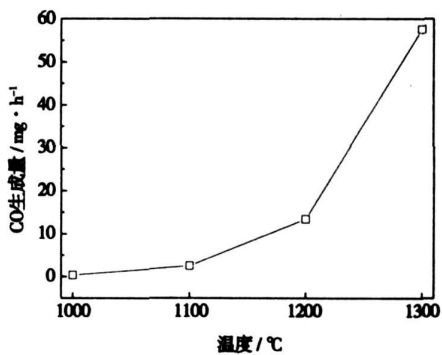


图 5 温度与 CO 生成量关系曲线

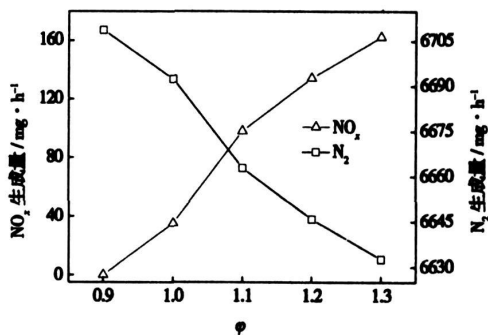
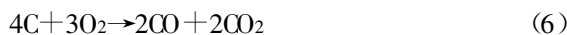


图 6 φ 与 NO_x、N₂ 生成量关系曲线

温度对 CO 的生成影响较大。如图 5 所示, 当温度小于 1 200 °C 时, CO 量增长缓慢; 当温度高于 1 200 °C 时, CO 的量急剧增长, 这与 Zheng 等人的热力学平衡计算结果相同^[12]。当温度低于 1 200 °C 时, 反应如下:



此时由于温度较低, CO₂ 与 C 发生较少的气化反应, 当温度高于 1 200 °C 时, 气化反应明显加快,

发生式(7)反应生成了更多的CO:



2.3 O₂/CO₂气氛下φ对燃烧产物的影响

φ对NO_x形成有重要影响,氧量增加导致前驱物HCN和NH₃向NO_x的转化率增大。如图6所示,温度为1200℃时,随着φ从0.9~1.3变化过程中,NO_x生成量急剧增大,N₂的量减小。这与Liu和陈传敏等人的结果一致^[3,11]。

如图7所示,温度为1200℃时,当φ从0.9增加到1.0时,SO₂生成量增大,再增加φ则SO₂生成量略有减小,减小的SO₂转变成了SO₃。而SO₃的量随着φ的增大一直增加。计算表明了φ对SO₂和SO₃生成的促进作用。

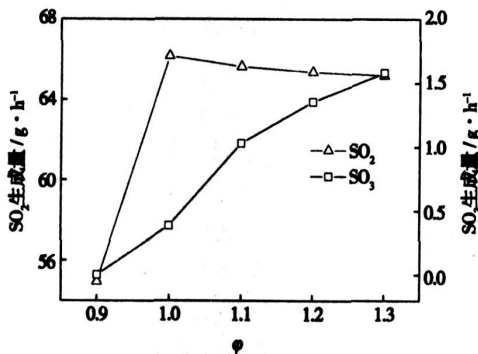


图7 φ与SO₂、SO₃生成量关系曲线

φ的增大对CO有明显的抑制作用,由图8不难发现,温度为1200℃,当φ为0.9时,烟气中有大量的CO,当φ增加到1.0时,由于O₂的作用使CO急剧减小,φ从1.0变化到1.3时,CO生成量不再变化。

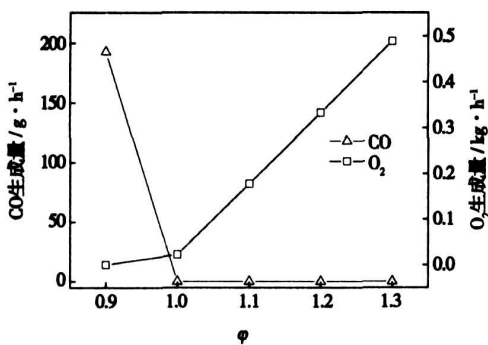


图8 φ与CO、O₂生成量关系曲线

3 结论

应用 ASPEN PLUS 计算软件对煤在 O₂/CO₂ 气氛下的燃烧过程进行了热力学计算, O₂/CO₂ 气氛下,烟气中 NO_x 的生成量远低于空气下,且形成的 SO₃ 的量比空气下多。随温度的升高,HCN 和 NH₃ 向 NO_x 的转化增大,转化为 N₂ 的比例减小,温度对 SO₂ 和 SO₃ 量影响不大。随着 φ 的增大,NO_x 析出量也增大,当 φ < 1 时,随着 φ 的增大,SO₂ 量增大,当 φ > 1 时,φ 对 SO₂ 生成量变化不大。SO₃ 的量随着 φ 的增大而增大,但增值较小。计算表明,通过 ASEPN PLUS 平台可以较好的模拟煤在 O₂/CO₂ 气氛下的燃烧过程。

参考文献:

- [1] HU Y, NATIO S, KOBAYASHI N. CO₂, NO_x and SO₂ emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases [J]. Fuel, 2000, 79(15): 1925-1932.
- [2] HU Y Q, KOBAYASHI N, HASATANI M. Effects of coal properties on recycled-NO_x reduction in coal combustion with O₂/recycled flue gas [J]. Energy Conversion & Management, 2003, 44(14): 2331-2340.
- [3] LIU H, ZAILANI R, GIBBS B M. Pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures with NO_x recycle [J]. Fuel, 2005, 84(17): 2109-2115.
- [4] CROISER E, THAMBAMUTHU K V. NO_x and SO₂ emissions from O₂/CO₂ recycle coal combustion [J]. Fuel, 2001, 80(14): 2117-2121.
- [5] CHEN C M, ZHAO C S. Mechanism of highly efficient in-furnace desulfurization by limestone under O₂/CO₂ coal combustion atmosphere [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(14): 5078-5085.
- [6] MATHIEU P, DUBUISSON R. Performance analysis of a biomass gasifier [J]. Energy Conversion & Management, 2002, 43(9/12): 1291-1299.
- [7] GHAREBAAGH R S, LEGROS R, CHAOUKI J. Simulation of circulating fluidized bed reactors using ASPEN PLUS [J]. Fuel, 1998, 77(4): 327-337.
- [8] KAMBARA S, TAKARADA T, TOYOSHIMA M. Relation between functional forms of coal nitrogen and NO_x emissions from pulverized [J]. Fuel, 1995, 74(9): 1247-1253.
- [9] GLARBORG P, JENSEN A D, JOHNSON J E. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29(3): 89-113.
- [10] HAMALAINEN J P, AHO M J. Conversion of fuel nitrogen through HCN and NH₃ to nitrogen oxides at elevated pressure [J]. Fuel, 1996, 75(12): 1377-1386.
- [11] 陈传敏, 赵长遂, 庞克亮. O₂/CO₂ 气氛下燃煤过程中 NO_x 排放特性实验研究 [J]. 东南大学学报, 2005, 35(5): 738-741.
- [12] ZHENG L, FURIMSKY E. Assessment of coal combustion in O₂+CO₂ by equilibrium calculations [J]. Fuel Processing Technology, 2003, 81(1): 23-34.

(编辑 渠源)

conical jet-flow top is formed at the peak point of the jet flow length fluctuations. This is the main reason why there emerged a difference in magnitude of the particle diameters of liquid droplets and their movement routes showed signs of wobbling. At various flow speeds, the distribution of particle diameters of the liquid droplets is in very good agreement with Rosin-Rammler distribution. The research results provide a reliable basis for controlling the distribution of particle diameters of liquid droplets resulting from atomization during the actual operation of a liquid-liquid circulating fluidized bed. **Key words:** liquid-liquid circulating fluidized bed, liquid-liquid atomization, jet flow, liquid droplet, particle diameter distribution

O₂/CO₂ 气氛下煤燃烧产物的热力学分析 = A Thermodynamic Analysis of Coal Combustion Products in O₂/CO₂ Atmosphere [刊, 汉] / LI Ying-jie, ZHAO Chang-sui, DUAN Lun-bo (Education Ministry Key Laboratory on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology under the Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(3). — 332 ~ 335

By using ASPEN PLUS software platform, a thermodynamic simulation calculation has been conducted of coal combustion products in O₂/CO₂ atmosphere. During the calculation, a comparison has been made of the coal combustion products in O₂/CO₂ atmosphere with those in air. A study has also been performed of the impact of the combustion temperature and excess oxygen factor φ in O₂/CO₂ atmosphere on the combustion products of coal. The results of the study show that NO_x amount produced from coal combustion in O₂/CO₂ atmosphere is far less than that produced in air. With an increase of temperature and φ , NO_x amount will increase. The temperature has a very small influence on the formation of SO₂ and SO₃ amount. When φ is less than 1, SO₂ amount will increase with an increase of φ . When φ is greater than 1, the change of φ will have little influence on the formation of SO₂ amount, and SO₃ amount will slightly increase with an increase of φ . The calculation data are basically in agreement with the test results available from current literature. This shows that using ASPEN PLUS software to simulate coal combustion in a rich oxygen atmosphere is a feasible approach. **Key words:** ASPEN PLUS, O₂/CO₂ atmosphere, coal combustion process, combustion product

CaCO₃ 换热结垢过程控制机理分析 = An Analysis of the Mechanism Governing the Control of CaCO₃ Scale Formation Process [刊, 汉] / XING Xiao-kai (Key Laboratory on Urban Oil and Gas Transmission and Distribution Technology under the China State Petroleum University, Beijing, China, Post Code: 102249), JING Dong-feng (Qinghai Oil Field No. 3 Oil Production Plant, Mangya, China, Post Code: 816400) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(3). — 336 ~ 339

To gain an in-depth understanding of the mechanism involved in the control of a scale formation process, a resistance formula relating to the control of a scaling process has been identified through an analysis of CaCO₃ scale formation on heat exchange surfaces. The calculation results show that the greater the flow velocity, the lower the supersaturation degree, and the easier the scale formation process will be controlled by a surface reaction. The slower the flow velocity, the greater the supersaturation degree, and the easier the scale formation process will be controlled by convection mass transfer. Moreover, the above process tends to occur under circumstances when liquid walls have a relatively big temperature difference and a relatively high temperature. During the scale-layer growing process and under the condition of the wall temperature being a constant, the scale formation process jointly controlled by the convection mass transfer and the surface reaction may shift to one controlled only by the surface reaction. The control mechanism will remain unchanged under the condition of a constant heat flux. **Key words:** CaCO₃, scale formation, convection mass transfer, surface reaction