

温度对超细煤焦再燃还原 NO 效率的影响

赵 莉¹, 阎维平¹, 戴文楠², 刘 忠¹

(1. 华北电力大学 环境科学与工程学院, 河北保定 071003; 2. 国家环境保护总局 环境工程评估中心, 北京 100012)

摘 要:以超细煤粉制作的煤焦作为再燃燃料,用 N₂、O₂、CO₂、NO 配制模拟烟气,在立式管式携带炉中,研究了温度对再燃降低 NO 效率的影响。结果表明,在实验温度范围内,随着再燃区温度的增加,再燃还原 NO 效率增大,化学动力学是控制超细煤粉再燃还原 NO 化学反应速率的重要因素;提高再燃区温度可以适当缩短停留时间,但不能低于 0.6 s,否则 NO 还原效率会大幅度下降,同时燃尽率也会下降;在煤粉再燃过程中,煤焦再燃还原 NO 占有重要地位。

关 键 词:超细煤焦;再燃工况;NO;还原

中图分类号: X701.3 文献标识码: A

引 言

NO_x 是主要的大气污染物,也是形成酸雨的主要原因之一。目前,我国大型常规燃煤电站锅炉 NO_x 的实际排放浓度范围为 500~2 000 mg/m³,在燃料燃烧过程中控制 NO_x 排放的技术包括使用低 NO_x 燃烧器、空气分级、燃料再燃技术等,其中仅利用再燃技术就可以使 NO_x 的排放减少 50%~70%^[1]。

由于不含 N 的气态烃容易燃烧,且表现出良好的降低 NO_x 作用,因此,直到目前大多数再燃技术的研究仍然以天然气等气态烃类作为还原燃料^[2~3]。鉴于煤是电力生产的主要一次能源,其中,又以煤粉炉占绝对优势,所以煤粉作为再燃燃料,就可为实际煤粉炉应用再燃技术提供极为有利的条件。文献[4~5]的研究结果表明,超细煤粉不仅可以降低飞灰可燃物含量,还可以减弱或消除飞灰在炉内受热面上的沉积与结渣现象。因此超细煤粉用于再燃技术具有广阔的应用前景。

再燃区温度是影响超细煤粉再燃降低 NO 效率的重要因素之一,也是确定再燃煤粉喷入位置和再燃运行温度条件的重要参数。煤粉再燃降低 NO 由挥发分均相还原 NO 和煤焦异相还原 NO 两部分组

成。文献[6]研究了温度对超细煤粉再燃还原 NO 效率的影响,本文将以超细煤焦为再燃燃料,进一步研究温度对再燃还原 NO 效率的影响,旨在从异相还原 NO 的角度为煤粉再燃提供理论依据。

1 实验系统和测试仪器

1.1 实验系统

实验系统如图 1 所示。实验炉体主要由保温材料、电加热元件硅碳棒、刚玉炉管以及可控硅温控系统组成。刚玉炉管规格为 φ60 mm×1 600 mm。

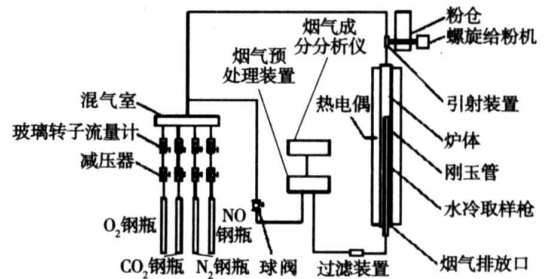


图 1 实验系统

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,各气体成分在混气室均匀混合。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的流量和浓度;另一路经引射器将螺旋给粉机送入的煤焦携带进入刚玉管,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焦团冲击破碎,并与模拟烟气混合均匀。燃烧产物通过水冷取样枪抽取,经过粉尘过滤器和烟气

收稿日期: 2006-11-10; 修订日期: 2006-12-13

基金项目: 国家电力公司科技攻关基金资助项目(KJ000-02-16-03); 博士教师基金资助项目(20041203)

作者简介: 赵 莉(1969-)女,河北保定人,华北电力大学副教授,博士

预处理装置后送入烟气分析仪。取样枪的位置根据停留时间变化。

1.2 实验设备及测试仪器

主要的实验设备和仪器有:立式管式携带炉及电加热可控硅温控系统;变频螺旋给粉机;Fisher-Rosmount 公司生产的 RAE—SL 型烟气预处理装置和 MLT4 型烟气分析仪;FA2004 型精密电子分析天平;转速表;XSB—70B 型标准振筛机及金属标准筛。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。

2 煤焦制备

实验用原料混煤煤粉取自某电厂煤粉仓。将煤粉在实验室的 XSB—70B 型标准振筛机上用金属标准筛进行筛分,对筛取 320 目(45 μm)筛下煤粉用于制焦。

因为环境温度和停留时间对制备的煤焦的物理化学性能有影响,而马弗炉与携带炉中温度相差甚远,所以没有采用在马弗炉中制备煤焦的方法。也没有采取淬熄高温焦样的方法。因为煤焦灰中含有的活性物质,如 CaO 等对异相还原 NO 有一定的催化作用^[3]。煤焦经水浸泡后,其中的灰分会发生水化活性的化学变化,导致其反应活性降低。为了使煤焦在再燃还原 NO 时与煤粉再燃还原 NO 的条件一致,本次实验在携带炉实验台架上采用间接冷却干法制焦。制备煤焦的关键是不能在高温下漏入空气而引起煤焦燃烧,因此,系统高温段的严密性非常重要。

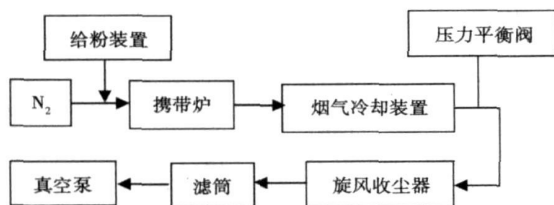


图 2 制焦系统流程图

制焦系统流程图如图 2 所示。以 N₂ 为载气,将螺旋给粉机给出的煤粉送入 1 300 °C 的携带炉内。整个系统的动力由真空泵提供。为避免真空泵动力过大造成烟气冷却装置以前的系统内真空度过大而漏入空气,设置压力平衡阀。烟气冷却装置设计出口烟温 80 °C,这样即使在该装置之后漏入空气也可以保证煤焦不被氧化。旋风收尘器设计收尘效率为

99%。滤筒的收尘效率大于 99.99%。煤粉及煤焦的煤质分析结果如表 1 所示。

表 1 煤质分析结果 (%)

	元素分析					工业分析		
	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}	A _{ad}	W _{ad}	V _{ad}
煤粉	60.78	3.79	16.28	0.66	0.55	13.00	4.95	27.8
煤焦	69.80	0.21	7.52	0.69	0.66	20.66	0.46	0.52

3 实验工况

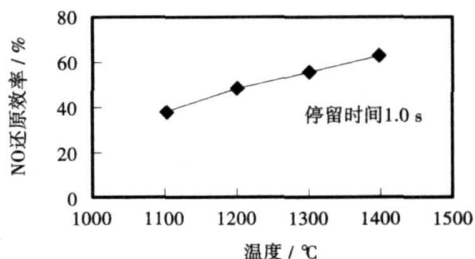
实验工况如表 2 所示。其中以 R_{RF} 表示再燃燃料占总燃料量的比例。

表 2 实验工况参数

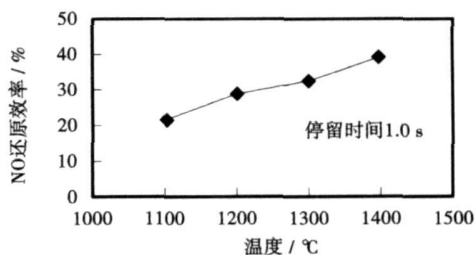
工况参数	
反应温度/°C	1 100 1 200 1 300 1 400
再燃区 NO 浓度/μL·L ⁻¹	1 000
再燃区 CO ₂ 浓度/%	15
再燃区 O ₂ 浓度/%	4
再燃燃料比 R _{RF} /%	20, 25
停留时间/s	0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2

4 实验结果及分析

4.1 温度对 NO 还原效率的影响



(a) 再燃燃料比 25%, O₂ = 4%



(b) 再燃燃料比 20%, O₂ = 4%

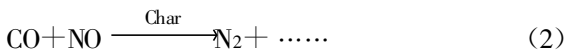
图 3 再燃区温度对煤焦再燃还原 NO 效率影响的实验结果

图 3 是 45 μm 筛下煤粉制成的煤焦在初始氧浓度 4%、再燃燃料比分别为 25% 和 20% 的条件下再燃区温度由 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 变化到 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 、停留时间为 1.0 s 时, 温度对再燃还原 NO 效率影响的实验结果。从图中可以看到, 两种再燃燃料比情况下, NO 还原效率均随再燃区温度的增加而增大。

煤焦再燃的异相还原反应主要包括煤焦异相还原 NO 反应:



煤焦异相催化还原 NO 反应:



其化学反应速率方程为:

$$w_{\text{NO}} = k \exp(-E/RT_s) \cdot A T^{\circ} C_{\text{NO}, \text{S}} \quad (3)$$

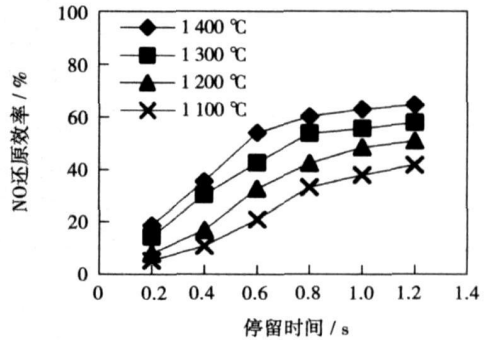
化学反应速率 w_{NO} 与反应物浓度 C 成指数关系增加, 与化学反应速率常数 k 成正比, 而 k 随温度 T 成指数关系增加。因此, 提高反应温度可以明显提高化学反应速率。

虽然提高再燃区温度水平对提高还原 NO 化学反应速率是有利的, 但提高温度可能会导致热力 NO 的大量生成, 使 NO 排放浓度增大。根据文献[2]的研究结果, 煤焦再燃还原 NO 实验温度最高只做到了 1 300 $^{\circ}\text{C}$, 而且一般认为当再燃区温度超过 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反而会使 NO 排放浓度增大, 因此, 这个温度水平的上限是多少, 目前尚无定论。为了考查 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度条件下煤焦再燃还原 NO 的效率情况, 将再燃区温度水平提高到了 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 。从图 3 的实验结果可以发现, 即使再燃区温度增加到 1 400 $^{\circ}\text{C}$, 煤焦再燃还原效率仍有较大幅度的增加。这表明再燃区温度达到 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 热力 NO 的生成量并没有显著增加。亦即以煤焦做为再燃燃料时, 有效的上限温度至少可以达到 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 。在本实验工况范围内, 提高再燃区温度水平, 可以使异相还原反应快速进行, 提高 NO 的还原效率。

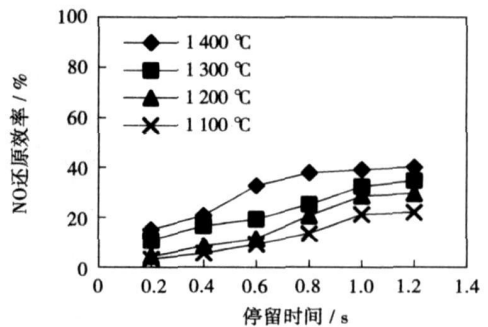
4.2 温度对停留时间的影响

图 4 是煤焦在初始氧浓度 4%、再燃燃料比分别为 25% 和 20% 的条件下再燃区温度由 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 变化到 1 400 $^{\circ}\text{C}$, 停留时间对 NO 还原效率影响的实验结果。从图中可以看到, 随再燃停留时间的延长, NO 还原效率有不同程度的增长。这表明对于煤焦再燃还原 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。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。因此, 在本实验工况范围内, 动力学是控制超

细煤焦再燃还原 NO 化学反应速率的重要因素。



(a) 再燃燃料比 25%, O₂ = 4%



(b) 再燃燃料比 20%, O₂ = 4%

图 4 再燃区温度对停留时间的影响

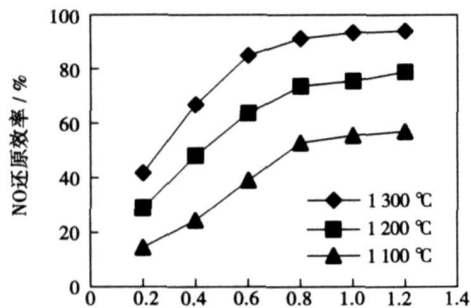
从图 4 的实验结果可以看出, 在实验温度范围内, 煤焦再燃的适宜停留时间约为 0.8 ~ 1.0 s。再燃区温度较高的情况下, 停留时间在 0.8 s 以后 NO 还原效率随停留时间增长的速率明显变小; 在温度较低的情况下, 这个停留时间延长到约 1.0 s。由于煤焦再燃还原 NO 过程受动力学控制, 因此提高再燃区温度可以加快还原 NO 化学反应进程, 提高还原 NO 反应速率, 从而使反应在较短的时间内趋于平衡。所以, 提高再燃区温度可以适当缩短停留时间, 但不能低于 0.6 s, 否则 NO 还原效率会大幅度下降, 同时燃尽率也会下降。

4.3 煤粉与煤焦再燃还原 NO 的对比

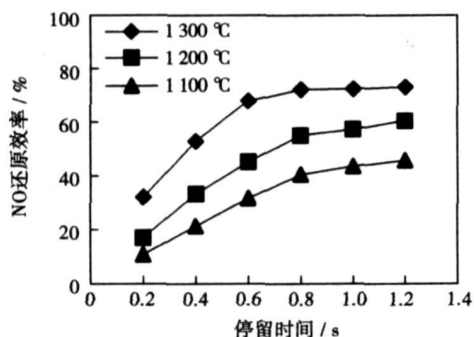
图 5 是制焦源煤粉在初始氧浓度为 4%, 再燃燃料比分别为 20% 和 25% 的条件下, 温度对再燃还原 NO 效率影响的实验结果。

对比图 4 和图 5 可以看到, 相同工况下, 由于煤粉再燃包括高温热解产生的挥发分对 NO 均相还原的贡献, 煤粉再燃还原 NO 效率高于煤焦再燃还原 NO 效率。但是, NO 还原效率随停留时间的变化趋势、以及再燃区温度对 NO 还原效率的影响趋势是相似的, 表明在煤粉再燃过程中, 煤焦再燃占有重要

的地位。以再燃燃料比为 25%、1300℃工况为例，再燃适宜停留时间均约为 0.8 s。停留时间由 0.2 s 增加到 0.8 s，煤粉再燃 NO 效率由 41.6% 增加到 91.35%，煤焦由 14.32% 增加到 53.67%；停留时间由 0.8 s 增加到 1.2 s，煤粉再燃 NO 效率由 91.35% 增加到 94.02%，煤焦由 53.67% 增加到 53.97%，其余工况趋势类似。由此可见，在煤粉再燃过程中，反应前期以挥发分均相还原反应为主，而在反应后期，则主要是煤焦的异相还原作用。



(a) 再燃燃料比25%, O₂=4%



(b) 再燃燃料比20%, O₂=4%

图5 再燃区温度对超细煤粉再燃还原 NO 效率影响的实验结果

5 结论

以超细煤粉制作的煤焦作为再燃燃料，通过实验研究了温度对再燃降低 NO 效率的影响，采用化学动力学理论对这种影响机制进行了分析，得出结论：

(1) 在煤粉再燃过程中，反应前期以挥发分均相还原反应为主；而在反应后期，则主要是煤焦的异相还原作用。

(2) 在实验温度范围内，随着再燃区温度的增加，再燃还原 NO 效率增大，这表明化学动力学是控制超细煤粉再燃还原 NO 化学反应速率的重要因素。

(3) 提高再燃区温度可以适当缩短停留时间，但不能低于 0.6 s，否则 NO 还原效率会大幅度下降，同时燃尽率也会下降。

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] CHEN WEI YIN, LIU TANG. Variables kinetics and mechanisms of heterogeneous reburning[J]. AIChE Journal, 2001, 47(12): 2781-2797.
- [3] TREE D R, CALARK A W. Advanced reburning measurements of temperature and species in a pulverized coal flame[J]. Fuel, 2000, 79: 1687-1695.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 赵莉, 阎维平, 刘忠, 等. 温度对超细煤粉再燃降低 NO 排放的影响[J]. 动力工程, 2005, 25(6): 887-890.

(编辑 滨)

我国海水循环冷却技术达国际先进水平

海水循环冷却技术具有海水取量小、排污量小、工程投资和运行成本低等优点。目前，“海水循环冷却技术研究与工程示范”项目取得了突破性成果，冷却工程的浓缩率控制比国际上现有工程水平提高了 10%~20%，碳钢腐蚀速率、飘水率(即盐雾飞溅量)均达到国际先进水平。在项目研究中，搭建了化工、电力系统两大海水循环冷却动态模拟试验研发平台，实施了海水循环冷却量为百吨级、千吨级和万吨级的 3 级工程示范。突破了海水缓蚀剂、阻垢分散剂、菌藻杀生剂和海水冷却塔 4 项关键技术，系统解决了海水循环冷却有关腐蚀、污垢和菌藻控制以及海水冷却塔防盐沉积、盐雾飞溅等技术难题。该技术成果产业化后，可以将系统运行成本降低 50% 左右，取用水量比海水直流冷却减少 96.5% 以上，排污减少 98% 以上，可以节省大量海水进排动力。

(赵旺初 供稿)

固体蓄热式电锅炉蓄热模拟及实验 = **Heat-storage Simulation and Experiments of a Solid Heat-storage Type Electric Boiler** [刊, 汉] / SU Jun-lin, HU Yue-hong (Thermal Energy Engineering Department, Jilin University, Changchun, China, Post Code: 130022), ZHANG Ya-ren (Jilin Provincial Energy Source Research Institute, Changchun, China, Post Code: 130012) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(6). — 638 ~ 641

Studied was a new type of energy storage device—solid heat-storage type electrically-heated boiler, which uses valley-load electric power to heat electrically heated wires running through the hole passage of refractory bricks of a heat storage body. The heat storage body absorbs the heat released from the electrically heated wires and stores it temporarily. Then, they release the heat in question through a secondary heat exchange for use by users when necessary. By using software ANSYS, a three-dimensional numerical simulation was conducted of the temperature field in the heat storage body with the temperature distribution at different times being obtained. To verify the accuracy of software ANSYS in simulating the temperature distribution, a measurement test was performed in a range of temperatures from 260 °C to 900 °C. The results show that in the above temperature range, the error is less than 10%. During the valley-load electric power period lasting for 7 hours, the temperature of heat storage can reach 900 °C. The experimental sample machine proves that the boiler can have a thermal efficiency up to 97.4%. The research results show that the solid heat-storage type electrically heated boiler under discussion features a high heat-storage capacity, compact structure, safe operation, high-efficiency energy saving as well as the absence of atmospheric pollution etc. **Key words:** solid heat storage, electrically-heated boiler, valley-load electric power, experimental study, numerical simulation

高浓度 CO₂ 下 CaCO₃ 循环煅烧试验与模拟 = **CaCO₃ Circulating Calcination Tests and its Simulation at a High Concentration of CO₂** [刊, 汉] / LI Zhen-shan, FANG fan, CAI Ning-sheng (Education Ministry Key Laboratory on Thermal Sciences and Power Engineering, Thermal Energy Engineering Department, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(6). — 642 ~ 646

A mathematic model has been established for CaCO₃ circulating calcination process at an atmosphere of high CO₂ concentration and verified in multiple circulating calcination experiments by utilizing calcium-based absorbents. On this basis, the influence of a variety of parameters, such as CO₂ concentration, absorbent category, particle diameter and circulating frequency etc. on CaCO₃ calcination has been analyzed. The results show that the decomposition temperature of CaCO₃ will increase with an increase of CO₂ content in the gas phase. Under a high concentration of CO₂, the circulating reaction activity of the absorbents will degrade and the quality of CaCO₃ produced will become lower with an increase in the number of times of the circulating reaction, leading to a shortening of the time duration needed for a complete calcination of CaCO₃ when the number of times of the circulating reaction has increased. **Key words:** CO₂ separation, CaCO₃ decomposition, circulating reaction/ calcination, model

温度对超细煤焦再燃还原 NO 效率的影响 = **Effect of Temperature on the Efficiency of NO Reduction Through a Reburning of Superfine Coal Coke** [刊, 汉] / ZHAO LI, YAN Wei-ping, LIU Zhong (College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding, China, Post Code: 071003), DAI Wen-nan (Environment Engineering Evaluation Center, National Environmental Protection Administrative Bureau, Beijing, China, Post Code: 100012) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2007, 22(6). — 647 ~ 650

With superfine pulverized coal-prepared coke serving as a reburning fuel and N₂, O₂, CO₂ and NO being prepared to act as simulation flue gases, a study was performed of the effect of temperature on the efficiency to reduce NO emissions through reburning. The results show that within the range of experimental temperatures, the efficiency to reduce NO through reburning will increase with an increase of the temperature in the reburning zone. Chemical dynamics represents a major factor controlling the NO reduction reaction speed through a reburning of superfine pulverized coal. To raise the temperature in the reburning zone can properly shorten the residence time, but such a residence duration should not be shorter than 0.6 s, otherwise, the NO reduction efficiency will dramatically decrease and, meanwhile, the burn-out rate will also diminish. During the reburning of the pulverized coal, NO reduction through the reburning of coal coke plays a dominant role. **Key words:** superfine coal coke, reburning, NO, temperature