

掺烧石油焦 410 t/h 循环流化床锅炉

NO_x 排放特性研究

段伦博, 赵长遂, 李英杰, 陈晓平

(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: 在掺烧石油焦的 410 t/h 循环流化床锅炉上就运行参数对 NO_x 排放特性的影响进行了试验研究, 阐述了燃用烟煤、70% 烟煤+30% 石油焦和 50% 无烟煤+50% 石油焦等 3 种不同燃料时, NO_x 排放浓度随温度、过量空气系数、一次风率和钙硫比等参数变化而改变的规律。结果表明, 燃用不同燃料, NO_x 排放浓度与其挥发分含量呈正相关关系; 随温度的提高, NO_x 排放浓度增大; 炉膛气氛对 NO_x 排放浓度影响巨大, 随过量空气系数和一次风率增大, NO_x 排放浓度增大; 随钙硫摩尔比增大, NO_x 排放浓度减小。试验结果对掺烧石油焦的循环流化床锅炉运行具有参考作用。

关 键 词: 循环流化床锅炉; 掺烧; 石油焦; NO_x 排放浓度

中图分类号: TQ534.4 文献标识码: A

引 言

石油焦(又名生焦、延迟焦)是以原油蒸馏后的重油或其它重油经延迟焦化工艺炼化而生成的, 属炼油工艺的副产品, 产量约为原料油的 25%~30%。其热值高, 挥发分及灰分低, 硫、氮元素及钒、

镍等碱金属含量高, 属劣质燃料。石油焦中硫的含量决定了其最终用途。硫含量小于 2% 的石油焦通常用于生产电极; 硫含量在 2%~5% 之间的石油焦通常被认为是燃料级石油焦。将燃料级的石油焦作为锅炉的燃料直接燃烧通常有 4 种方式: (1) 通过与其它燃料混合后再在常规煤粉炉中燃烧; (2) W 型火焰锅炉单独燃烧; (3) 制成油焦浆、水焦浆燃料在锅炉中燃烧; (4) 循环流化床锅炉燃烧。由于石油焦燃烧存在着着火温度高、燃尽时间长、SO₂ 排放浓度高、高温钒腐蚀等特点, 使得其前 3 种燃烧方式很难得以应用。而循环流化床技术因其燃料适应性强、燃烧温度低、燃料炉内停留时间长、炉内脱硫成本低等诸多优点成为以燃料形式回收石油焦热量的最佳方式^[1-3]。我国年产石油焦 800 万 t 以上, 在生产石油焦的石油化工企业内建立以石油焦为主要燃料的循环流化床锅炉进行动力生产有广阔的应用前景。表 1 所示为我国部分已经投入商业运行或在建的以石油焦为主要燃料的循环流化床锅炉。

表 1 我国部分已经投入商业运行或在建的以石油焦为燃料的循环流化床锅炉

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
企业	镇海炼化	武汉石化	金陵石化	上海石化	镇海炼化	荆门石化	茂名石化	燕山石化	齐鲁石化
蒸发量/t·h ⁻¹	2×220	1×75	2×220	2×310	2×410	2×130	2×410	2×310	2×220
投产日期/a	1999	2001	2002	2002	2003	2004	2005	2006	2006

燃料燃烧产生的 NO_x 一般指 NO 和 NO₂, 其中 99% 以上是 NO。按照 NO_x 的生成机理可分为热力型 NO_x、快速型 NO_x 和燃料型 NO_x 3 种, 而在循环流化床燃烧条件下生成的 NO_x 主要是燃料型 NO_x, 它是由燃料中的 N 转化而来的。燃料中的 N 向 NO_x 的转化机理非常复杂, 至今其机理没有被完全揭示^[4-9], 通常可认为按照图 1 所示过程进行转化。

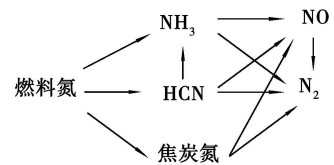


图 1 燃料 N 转化示意图

收稿日期: 2007-07-11; 修订日期: 2007-09-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划基金资助项目(2006CB705806); 国家科技支撑计划基金资助项目(2006BAA03B02-10)

作者简介: 段伦博(1982-)男, 山东莱芜人, 东南大学博士研究生。

研究工作在一掺烧石油焦的 410 t/h 循环流化床锅炉上就温度、过量空气系数、一次风率、钙硫比等运行参数对 NO_x 排放的影响进行了试验,得到了一些规律性的结果,对循环流化床锅炉掺烧石油焦的设计运行工作具有一定参考。

1 燃料特性

试验所用燃料为烟煤、无烟煤和石油焦,燃料收

到基元素分析和工业分析如表 2 所示。由表可见,石油焦固定碳含量和热值远高于试验用烟煤和无烟煤;灰分和挥发分均低于烟煤和无烟煤。石油焦中氮含量为 1.00%,高于试验用烟煤;试验所采用的 3 种燃料,烟煤、70%烟煤+30%石油焦和 50%无烟煤+50%石油焦中的按质量分数折算的氮含量分别为 0.66%、0.76%和 0.69%;挥发分含量分别为 21.37%、17.47%和 9.09%。

表 2 燃料元素分析及工业分析(收到基)

	元素分析/%					热值/MJ·kg ⁻¹		工业分析/%		
	C _{ar}	H _{ar}	O _{ar}	N _{ar}	S _{ar}	Q _{dw}	M _{tot}	A _{ar}	V _{ar}	C _{fix}
贵州烟煤	52.90	3.14	3.57	0.66	4.51	20.09	5.90	29.32	21.37	43.41
无烟煤	66.56	3.07	0.25	0.38	2.55	22.70	9.30	17.89	9.82	57.30
石油焦	82.95	3.35	0.13	1.00	5.09	31.88	5.91	1.57	8.36	84.16

2 试验系统(装置)

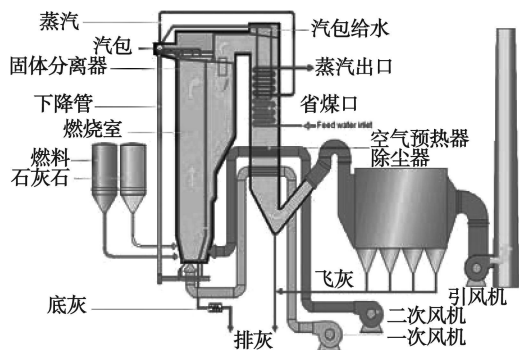


图 2 锅炉流程图

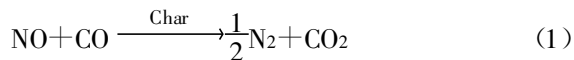
试验系统是美国 FW 公司生产的第三代循环流化床锅炉,采用八面水冷耐火材料衬里的紧凑型旋风分离器,炉内布置膜式水冷壁,床底布风板上装有箭头形风帽。燃料分 4 路经称重式给煤机由前墙加入炉膛;破碎后的脱硫剂由石灰石粉仓经两级仓泵,采取气力输送方式分 4 路送至锅炉前、后墙加入炉内;锅炉配两台风水联合冷渣器,炉渣中的细灰随冷渣风返回炉膛;空预器下灰斗和静电除尘器电场捕集的电灰采用气力输送方式由前墙送回炉内;锅炉旋风分离器出口的烟气依次经过装有末级过热器、一级过热器、省煤器和空气预热器的尾部竖井烟道和静电除尘器由烟囱排放。锅炉流程图如图 2 所示。锅炉配有先进的 DCS 控制系统,准确地显示和调整锅炉运行温度、压力、流量等参数。本文所用烟

气分析系统以德国德图公司的 Testo 350XL 型烟气分析仪为中心,包括电加热取样管和过滤、保温等附属装置,用于在线分析空气预热器出口烟道内烟气中 O₂、CO₂、SO₂、NO、N₂O 和 CO 等 6 种烟气成分。

3 试验结果及分析

3.1 床温对 NO_x 排放量的影响

N 的结合形式对燃料型 NO_x 的生成—消失机理有很大影响,不同的结合形式其分解行为是不同的^[7]。J.M. Commandre 对 22 种石油焦燃烧过程中的 NO 排放进行了研究^[8],发现其排放浓度和石油焦中的 N 含量没有特定的关系。煤和石油焦中的 N 通常以季胺型、吡咯型和吡啶型 3 种形式结合,3 种结合形式均具有一定的热稳定性。随着温度的升高,在反应的初始阶段,挥发分 N 首先从燃料中析出,季胺型 N 转化为 NH₃,吡啶型 N 和小部分吡咯型 N 转化为 HCN,随后 NH₃ 和 HCN 迅速被氧化为 NO,剩余的大部分吡咯型 N 留在焦炭中。随着燃烧的继续进行,焦炭 N 也逐渐被氧化为 NO,新生成的 NO 未及扩散至烟气中,即在焦炭表面发生 NO/CO/Char 的非均相还原反应生成 N₂^[9]。反应方程式如下:



有研究表明^[10],在 800 °C 时,煤燃烧生成的含 N 中间产物仅有不到 15%~20% 转化为 NO_x。可以推断,在循环流化床燃烧条件下释放的 NO_x 主要是由挥发分 N 生成的。随着温度的升高,挥发分 N 不

断地从燃料中析出, NO_x 排放量增大。不同的燃料, 其挥发分 N 和焦炭 N 所占的比例不同, 对于挥发分含量较大的烟煤, 挥发分 N 所占的比例较大, 而对于固定碳含量较大的石油焦, 焦炭 N 占有较大比例^[1]。由图 3 可以看出, 在 820~900 °C 的温度(密相区各测点平均温度)范围内, 燃用 3 种燃料的 NO_x 排放浓度均随温度的升高而增大并且与燃料挥发分含量呈正相关关系, 燃用烟煤所生成的 NO_x 排放浓度高于燃用烟煤和石油焦混合物以及燃用无烟煤和石油焦混合物生成的 NO_x 浓度。

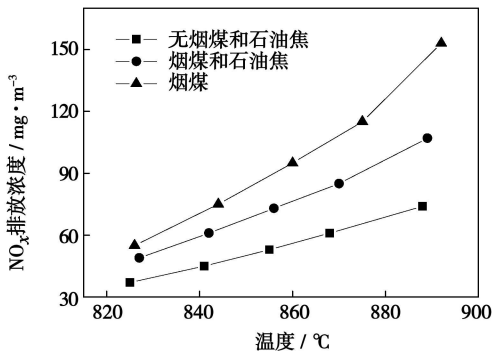


图 3 温度对 NO_x 排放浓度的影响(O₂=6%)

3.2 过量空气系数对 NO_x 排放浓度的影响

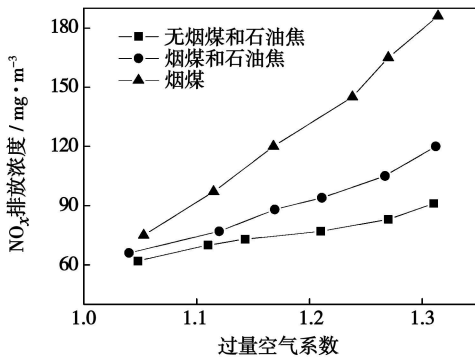


图 4 过量空气系数对 NO_x 排放浓度的影响(O₂=6%)

在温度为 850 °C、一次风率 0.7 时过量空气系数对 NO_x 排放浓度的影响如图 4 所示, 燃用 3 种燃料, NO_x 的排放浓度均随过量空气系数的增大而增大。煤和石油焦中所含的 N 在燃烧过程中经过 NH₃、HCN 等含 N 中间产物转化成燃料型 NO_x 的生成、消失过程大致可分为: (1) 燃料 N 的挥发过程(NH₃、HCN 等中间产物的生成); (2) 挥发分 N 被空气中的 O₂ 氧化的过程; (3) 挥发分 N 生成的 NO_x

的还原过程。因此由含 N 中间产物向 NO_x 转化的氧化反应和由 NO_x 向 N₂ 转化的还原反应构成的竞争氧化还原机理决定了 NO_x 的最终排放浓度。一般来说, 气相中燃料 N 分解和由此引起的 NO_x 生成是以和燃烧相同程度的速度进行的, NO_x 的生成特性很大程度上受反应区附近局部燃烧条件的影响。循环流化床采用分级燃烧的方式, 炉膛密相区处于欠氧状态, 存在大量的 H 自由基, 这些自由基会和 NO 发生如下还原反应将其还原为 N₂O 和 N₂:



在循环流化床燃烧方式下增加过量空气系数, 炉膛内 O₂ 浓度增加, 活性 O 自由基会结合 H 自由基生成 OH 自由基, 使反应向逆方向进行, NO 排放量增加。

3.3 一次风率对 NO_x 排放浓度的影响

图 5 所示为温度 850 °C、过量空气系数为 1.1 时, 一次风率对 NO_x 排放浓度的影响。由图可知, 随着一次风率增加, 3 种燃料的 NO_x 排放浓度均呈增加趋势。随着一次风率增加, 一方面密相区床层的氧浓度增加, 还原性气氛减弱, NO 排放增加; 另一方面, 气体穿越床层的速度增大, NO 在密相区的停留时间缩短, 发生 NO/CO/Char 的还原反应的几率减小, NO 的排放浓度增大。由图可知, 燃用烟煤 NO_x 的排放浓度对一次风率较燃用烟煤和石油焦以及燃用无烟煤和石油焦更为敏感, 这是烟煤中挥发分 N 含量高造成的。

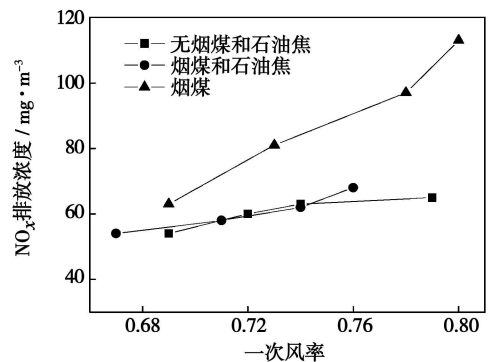


图 5 一次风率对 NO_x 排放浓度的影响(O₂=6%)

3.4 钙硫比对 NO_x 排放浓度的影响

图 6 所示为温度 850 °C、过量空气系数 1.1 时, 钙硫比对 NO_x 排放浓度的影响。由图可见, 随着钙硫比的增加, 燃用 3 种燃料的 NO_x 排放浓度均降低, 这与前人的一些研究成果不一致。T.Shimizu、杨

海瑞等人认为^[10, 12], 用作脱硫剂的石灰石 (CaO) 和煤灰作为介质颗粒存在, 促进了 NH₃ 和 HCN 向 NO 转化, 加上 N₂O 的催化分解, 从而导致 NO 增加。王文选认为对燃煤而言^[13], NO_x 排放浓度随钙硫比的增加而增加; 对燃油石油焦而言, NO_x 排放浓度随钙硫比的增加而减小。实际测试发现, 钙硫比从 1.0 增加到 3.5 的过程中, 燃油烟煤 NO_x 排放浓度从 158 mg/m³ 下降至 110 mg/m³, 燃油煤焦混合物也略有下降。其原因可从 3 方面解释: (1) 石灰石进入炉内后, 先发生煅烧反应生成 CaO 和 CO₂, CO₂ 会和焦炭反应生成 CO, 使气相中 CO 浓度升高, 增强了炉内的还原性气氛, 提高了 NO 向 N₂O、N₂ 的转化程度; (2) 石灰石的加入会发生如下反应:



使炉内 O₂ 减少, 还原性气氛增强; (3) 石灰石煅烧反应生成的 CaO 是 NO/CO/Char 反应的催化剂, 会促进 NO 向 N₂ 的转化。燃油煤焦混合物的 NO_x 排放浓度下降程度较小, 是因为钙硫比较小时其 NO_x 排放浓度就已很低, 气氛变化对其 NO_x 排放浓度的影响不再显著。

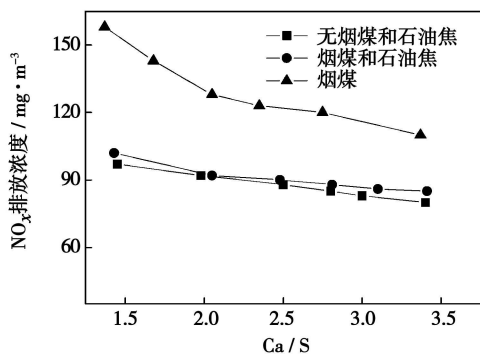


图 6 钙硫比对 NO_x 排放浓度的影响 (O₂ = 6%)

4 结 论

(1) 410 t/h 循环流化床燃油煤和石油焦的混合物, NO_x 排放浓度与燃料中的挥发分呈正相关关系;

(2) 密相区温度从 820 °C 升高到 890 °C, 燃油 3 种燃料 NO_x 排放浓度均增大;

(3) 炉膛气氛是 NO_x 排放浓度的重要影响因素, NO_x 排放浓度随着过量空气系数的增大而增大, 随着一次风率的增大而增大;

(4) 钙硫比从 1.0 增加到 3.5, 燃油烟煤 NO_x 排放浓度从 158 mg/m³ 下降至 110 mg/m³, 燃油煤焦混合物也略有下降。

参考文献:

- [1] CHEN JIHUI, LU XIAOFENG. Progress of petroleum coke combusting in circulating fluidized bed boilers—a review and future perspectives[J] . Resources Conservation and Recycling 2007, 49(3): 203—216.
- [2] ANON. Key trends in the petroleum coke industry worldwide[J] . Mater Technol 2003, 18(2): 115—116.
- [3] ZHAO CHAN GSUI, WANG WEN XUAN, WANG FENG JUN, et al. SO₂ emission characteristics from co-firing of petroleum coke and coal in circulating fluidized bed[J] . Journal of Southeast University (English Edition), 2005, 25(1): 48—52.
- [4] MOLINA A, EDDINGS E G, PERSHING D W, et al. Char nitrogen conversion; implications to emissions from coal-fired utility boilers[J] . Progress in Energy and Combustion Science, 2000 26(4~6): 507—531.
- [5] CHAIKLANGMUANG S, JONES J M, POURKASHANIAN M, et al. Conversion of volatile-nitrogen and char-nitrogen to NO during combustion[J] . Fuel, 2002, 81(18): 2363—2369.
- [6] THOMAS K M. The release of nitrogen oxides during char combustion [J] . Fuel, 1997, 76(6): 457—473.
- [7] LAZARO MARIA J, LBARRA JOSE V, RAFAEL MOLINER, et al. The release of nitrogen during the combustion of coal chars: the role of volatile matter and surface area[J] . Fuel, 1996, 37(5): 371—372.
- [8] COMMANDRE J M, SALVADOR S. Lack of correlation between the properties of a petroleum coke and its behaviour during combustion[J] . Fuel Processing Technology, 2005, 86(7): 795—808.
- [9] PEVIDA C, ARENILLAS A, RUBIERA F, et al. Heterogeneous reduction of nitric oxide on synthetic coal chars[J] . Fuel, 2005, 84(17): 2275—2279.
- [10] 新井纪男. 燃烧生成物的发生与抑制技术[M] . 北京: 科学出版社, 2001.
- [11] 张春林, 刘德昌. 流化床燃烧温度下 N₂O 与石油焦焦炭多相反应动力学的热重研究[J] . 环境科学学报, 2007 27(3): 431—436.
- [12] 杨海瑞, 吕俊复, 邢 兴, 等. 循环流化床锅炉污染物排放规律的热态研究[J] . 电站系统工程, 2000, 16(3): 131—134.
- [13] 王文选, 张守玉, 王凤君, 等. 循环流化床石油焦和煤混合燃烧 NO 排放特性[J] . 煤炭转化, 2003, 26(4): 60—64

(编辑 滨)

heat transfer coefficient, particle themro-physical property

掺烧石油焦 410 t/h 循环流化床锅炉 NO_x 排放特性研究 = A Study of NO_x Emission Characteristics of a 410 t/h Circulating Fluidized Bed Boiler Burning a Mixture of Coal and Petroleum Coke [刊, 汉] / DUAN Lun-bo, ZHAO Chang-sui, LI Ying-jie, et al (Education Ministry Key Laboratory on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(4). — 391 ~ 394

An experimental study was performed of the influence of operating parameters on NO_x emission characteristics of a 410 t/h circulating fluidized bed boiler burning a mixture of coal and petroleum coke. The law governing the change of NO_x emission concentration with such parameters as temperature, excess air factor, primary air rate and calcium/sulfur ratio etc. was expounded when the boiler burns the following three kinds of fuel: bituminous coal, 70% bituminous coal + 30% petroleum coke, and 50% anthracite + 50% petroleum coke. The results of the study show that when the boiler burns different fuels, its NO_x emission concentration is in positive correlation with fuel volatile content. With an increase in temperature, NO_x emission concentration will increase. The furnace atmosphere exercises an enormous influence on the NO_x emission concentration. With an increase of the excess air factor and primary air rate, NO_x emission concentration will also increase. With an increase of calcium/sulfur molar ratio, NO_x emission concentration will decrease. The test results can well provide practical guidelines for the operation of circulating fluidized bed boilers burning a mixture of coal and petroleum coke. **Key words:** circulating fluidized bed boiler, burning of a mixed fuel, petroleum coke, NO_x emission concentration

基于多模型集的主汽温多模型预测控制方法 = Main Steam Temperature Multi-model Prediction and Control Method Based on a Multi-model Set [刊, 汉] / LIU Ji-zhen, YUE Jun-hong, TAN Wen (Automation Department, North China University of Electric Power, Beijing, China, Post Code: 102206) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(4). — 395 ~ 398

Concerning a kind of industrial processes for which first-order inertia plus a pure lagging model can be used to describe their dynamic characteristics under different operating conditions and which change with operating conditions, a method was presented for setting up a multi-model set based on the maximum and minimum values of the characteristic parameters of an object. A recursive Bayesian probability weighting method was used to obtain an overall predictive model. On this basis, a multi-model predictive controller was designed to meet the control requirement for the operating conditions varying in a wide range. In the meanwhile, when a rectification of errors is being performed, the prediction error of the model resulting from any dynamic change of the operating condition can be compensated in advance to enhance prediction accuracy. The simulation calculation results of a utility boiler main steam temperature system show that the method under discussion enjoys a superior ability to track a set value under various operating conditions. When the operating conditions change in a wide range, it is possible to stabilize the main steam temperature near a set value. **Key words:** main steam temperature system, multi-model set, multi-model prediction control, Bayesian probability weighting, dynamic feedforward

600 MW 燃煤电站烟气汞形态转化影响因素分析 = An Analysis of the Factors Exercising an Influence on the Morphological Transformation of Mercury in the Flue Gas of a 600 MW Coal-fired Power Plant [刊, 汉] / WANG Yun-feng, DUAN Yu-feng, YANG Li-guo, et al (College of Energy Source and Environment, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(4). — 399 ~ 403

Mercury emissions from coal-fired power plants are regarded as the largest pollution source of man-made mercury emissions in nature. Hence, to perform an on-the-spot testing of the mercury emission concentration in various forms from a coal-fired power plant is of vital significance for understanding and controlling the law and regularity of mercury emissions. With the internationally accepted Ontario Hydro method being adopted to sample the flue gas before and after an electrostatic precipitator (ESP) in a 600 MW coal-fired power plant, the American EPA (Environmental Protection Agency) standard method was used to determine Hg⁰, Hg²⁺ and Hg^P concentration in the flue gas, and DMA 80 was employed to ascertain the mercury concentration in solid samples (coal, bottom ash, ESP fly ash). The testing results show that when the flue gas passes through the ESP, the morphology of the mercury contained in the flue gas will undergo a remark-