

影响燃煤还原气体生成特性的因素

刘艳华, 张晓燕, 刘银河, 车得福
(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 利用傅里叶红外气体分析设备,在自制的固定床反应器上对能够显著影响再燃煤还原气体生成特性的因素进行了实验研究.结果表明,神木煤在 N_2 和 CO_2 气氛下受热生成的还原气体主要有 CO 、 CH_4 和 HCN . CO_2 气氛有利于原料煤中的 C 更多地转化为 CO , CH_4 在 N_2 和 CO_2 气氛下的生成特性及产率相近. O_2 对神木煤的 CO 、 CH_4 及 HCN 的生成特性影响很大,氧的存在降低了 CO 开始形成的温度及产率,也降低了 CH_4 的生成温度和产率. O_2 使得 HCN 开始生成的温度大幅度降低,当 $w(O_2)$ 为 6% 时 HCN 的产率明显增加,同时 O_2 的存在还增加了 NO 的产率.无论是在 N_2 气氛还是在 CO_2 气氛下,快速升温时 CH_4 的产率均高于程序升温时的值,但 CO 的产率均小于程序升温时的值.升温速率对 HCN 的影响与煤种有关,除 TC 煤外,快速升温时 HCN 的产率均比程序升温时低.

关键词: 再燃煤;还原气体;固定床反应器

中图分类号: TK224 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)09-1061-04

Factors on Generation of Reducing Volatiles from Coal

LIU Yanhua, ZHANG Xiaoyan, LIU Yinhe, CHE Defu
(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: On a self-designed fixed bed reactor the factors influencing the formation of reducing volatiles from the coals for reburning are investigated with a Gasmet fourier transform infrared spectroscopy analyzer. The experimental results show that reducing volatiles, such as CO , CH_4 and HCN , can be found during the heating process of Shenmu coal in N_2 and CO_2 atmosphere, CO_2 atmosphere gets better for the generation of CO . The generation of CH_4 in N_2 is similar to that in CO_2 . The presence of O_2 in the atmosphere exerts on obvious influence on the formation of CO , CH_4 and HCN , as well as the emission of NO . O_2 decreases the initial formation temperature of CO and CH_4 and their productive rates, while it increases the productive rate of NO . The initial formation temperature of HCN is greatly decreased in the presence of O_2 while the productive rate of HCN is increased remarkably in O_2 of 6 %. The heating rate affects the formation of reducing volatiles. No matter in N_2 or in CO_2 , the yield of CH_4 during rapid heating process is greater than that during temperature-programmed heating process, while the yield of CO is reversed. The effect of heating rate on HCN generation depends on coal types. Except TC coal, the yield of HCN during rapid heating process in N_2 or in CO_2 is lower than that during temperature-programmed heating process.

Keywords: coal for reburning; reducing volatiles; fixed bed reactor

燃料再燃是炉内脱硝的重要方法之一,一般以 燃气为再燃燃料时的脱硝效果最好^[1-2],但由于燃料

来源的限制,很多学者一直寻求以煤作为替代的再燃燃料^[3-4],其好处是成本低,原料来源方便,但要保证再燃效果需要充分了解良好再燃气体形成的条件,而合理、有效地制造出优质的还原气体是保证锅炉再燃脱硝效果的关键.本文通过燃煤还原气体生成的实验,研究了气氛、氧含量以及升温速率等因素对再燃煤还原气体生成的影响.

1 实验装置与设备

1.1 实验系统及方法

煤的程序升温及快速升温还原气体释放的实验系统如图1所示.微量给粉装置通过硅胶管与石英

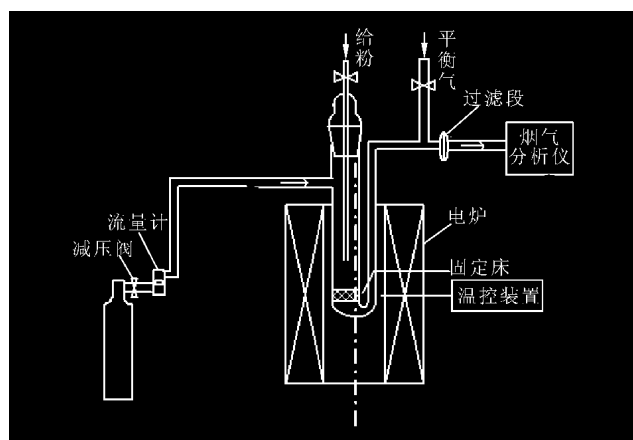


图1 实验系统示意图

管反应器连接,实验开始时,先吹扫给粉装置 5 min,再将称好的 0.15 g 煤粉(精确到 0.000 1 g)吹入反应管底部的耐火棉上,调节流量计,控制气体流量为 350 mL/min,对石英反应管吹扫 10 min,以排除反应系统内的空气.设定电炉升温速率为 25 °C/min,终温为 1 000 °C,达到终温后保持温度不变.采用傅里叶红外气体分析仪在线采集数据,分析尾部气体的成分和体积分数.在快速升温实验中,通过温控仪设定电炉温度为所需温度,按程序升温中的步骤将煤样送入给粉装置中并吹扫,然后控制进入系统的气体流量为 350 mL/min,对石英反应器进行

吹扫.炉温设定 700 °C 为恒温,炉温和气体流量达到稳定状态后将煤粉吹入石英反应管.在通入煤粉之前开启数据采集系统,为防止漏入空气,反应器中保持微正压.为减少由氧流量过小带来的时间迟滞和测量误差,在过滤前通入高纯 N₂ (纯度大于 99.999%)作为平衡气,其流量为 1.33 L/min.

1.2 数据处理

在 100~1 000 °C 区间内对各产物的体积分数随时间的变化曲线(见图 2)进行积分,并计算各产物的产率

$$y = \frac{M/22.4 \sum_{\theta=100}^{1000} 10^{-6} \varphi(\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{HCN}, \text{NO}) Q \Delta t}{m(w(\text{C}, \text{N})/100)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: θ 为温度; M 为所测气体成分的相对分子量; Δt 为连续测量时两数据点之间的时间差,实验中为 0.1 min; Q 为进入烟气分析仪样气室气体的体积流量; m 为煤样质量.

1.3 燃料特性

如表 1 所示,为了比较煤种的影响,实验选用了 4 种煤,分别为焦作无烟煤、神木烟煤、三斜褐煤和铜川贫煤.将原煤经球磨机中研磨后进行筛分,并取粒径小于 180 μm 的煤样作为本文的研究对象.

2 实验结果与分析

2.1 气氛的影响

实验结果显示,神木煤在 N₂ 和 CO₂ 气氛下受热生成的还原气体主要有 CO、CH₄ 和 HCN,此外还有少量的 NO.图 2 所示的是在程序升温条件下,神木煤在 N₂ 和 CO₂ 气氛下 CO 和 CH₄ 的体积分数随温度(时间)的变化曲线.由图 2a 给出的 CO 生成特性曲线可以看出,在 N₂ 气氛下 CO 的生成量比 CO₂ 气氛下的生成量要少,在 N₂ 气氛下峰值 $\varphi(\text{CO})$ 约为 0.3×10^{-3} ,而在 CO₂ 气氛下 $\varphi(\text{CO})$ 高达 11×10^{-3} 以上,说明如果要以 CO 作为主要再燃

表 1 煤的工业分析及元素分析结果

煤种	代号	$w/\%$								
		空气干燥基				干燥基				
		水分	灰分	挥发分	固定碳	C	H	N	S	O
三斜	SX	10.96	9.14	33.69	46.22	67.28	4.24	0.81	0.23	17.18
神木	SM	2.60	6.56	32.76	58.08	73.63	4.54	0.95	0.34	11.38
铜川	TC	0.80	38.10	14.62	46.48	45.23	2.52	0.8	3.61	9.43
焦作	JZ	0.76	18.90	5.10	75.24	75.61	2.25	0.73	0.73	1.64

成分,CO₂ 有利于将原料煤中的 C 更多地转化为 CO.

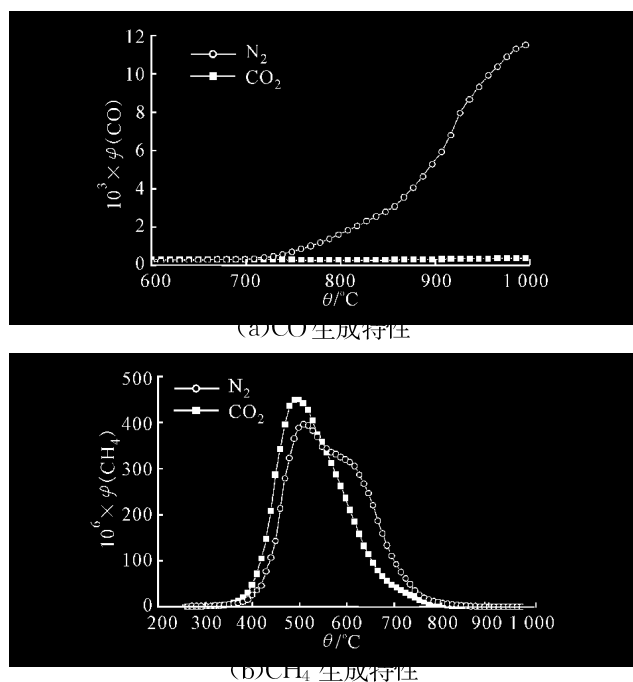


图2 神木煤还原气体生成特性

在 CO 还原 NO 的研究方面,Aarna 和 Suurberg^[5]曾研究了 CO 在煤焦再燃过程中的作用,发现 CO 的存在使 NO 的还原率升高了一个数量级,因此一些研究者认为煤焦在该反应过程中起到了催化作用^[5-6].

CH₄ 及其他碳氢化合物是很好的再燃燃料.由图 2b 可以看出,虽然在 N₂ 和 CO₂ 气氛下,CH₄ 的浓度随时间的变化有差异,但 CH₄ 开始生成的温度、峰值出现时的温度以及生成的总量(曲线下的面积)非常接近,这说明 2 种气氛对神木煤 CH₄ 生成特性的影响相近.可见,虽然 CO₂ 能够参与 CO 的形成,但对燃煤 CH₄ 的生成特性影响不大(见表 2).

表2 还原气体及 NO 的产率

	$y/\%$			
	N ₂	CO ₂	(O ₂ +CO ₂) ^①	(O ₂ +CO ₂) ^②
CH ₄	2.25	2.12	1.00	1.10
CO	5.85	83.05	18.87	26.88
HCN	2.24	5.10	4.80	8.90
NO	0.76	3.34	20.31	25.13

①:CO₂ 气氛中 $w(\text{O}_2)=3\%$;②:CO₂ 气氛中 $w(\text{O}_2)=6\%$.

实验过程中生成的第 3 种还原气体是 HCN,但其生成量很少,见表 2,其峰值 $\varphi(\text{HCN})$ 小于 $6 \times$

10^{-6} ,而在温度较高时会出现极少量的 NH₃,且 $\varphi(\text{NH}_3)$ 在 $0 \sim 2 \times 10^{-3}$ 之间.无论是在 N₂ 还是在 CO₂ 气氛下,神木煤受热后总有一定量的 NO 生成(见表 2),峰值 $\varphi(\text{NO})$ 约为 8×10^{-3} .

2.2 氧的影响

图 3 给出了在 CO₂、CO₂ 和 O₂ 的混合气氛中,

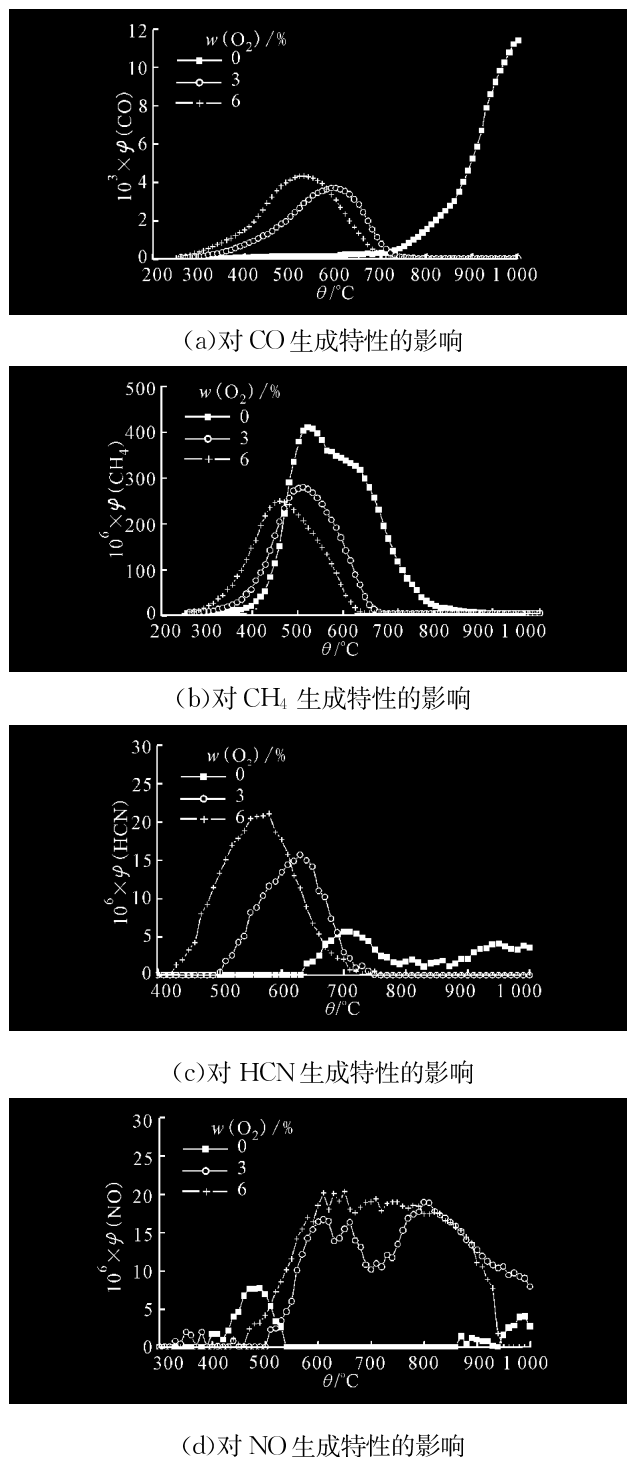


图3 CO₂ 气氛中 O₂ 对再燃煤还原气体及 NO 生成特性的影响

神木煤在程序升温受热时 CO、CH₄、HCN 和 NO 随

温度的变化曲线.由图 3a 可见, O_2 的存在使 CO 开始生成的温度由原来的 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,CO 的产率也大大降低(见表 2).实验中在 $w(O_2)$ 为 3% 和 6% 时,CO 的生成特性差别不大.由图 3b 可以看出, O_2 的存在使 CH_4 的生成温度降低,产率也明显降低,这是因为 O_2 的存在可以使煤中更多的含 C 组分参加氧化反应,使得残留于挥发气体中的 CH_4 降低.这说明,如果要利用煤制造以 CH_4 为还原主体的再燃成分,制气过程中就要控制氧的含量,因为过高的氧含量将大大降低 CH_4 的产率,从而降低再燃区域还原脱硝的效果.由图 3c 可以看出,在 CO_2 气氛下,HCN 的生成浓度较低,开始生成的温度较高(约在 $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右), O_2 的存在使 HCN 开始生成的温度大幅度降低,当 $w(O_2)$ 为 3% 时,HCN 开始生成的温度降低到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,当 $w(O_2)$ 为 6% 时,HCN 开始生成的温度则降到 $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,即随着环境中氧浓度的提高 HCN 开始生成的温度呈降低趋势.但是, O_2 的存在使系统中 NO 的增加也非常明显(见图 3d),因此要取得良好的 NO 还原效果,必须综合两方面的影响,才能实现最优化的总体还原效果.

2.3 升温速率对再燃气体形成特性的影响

图 4 给出的是在 N_2 气氛下,所研究的煤种在不同升温方式(速率)下 CH_4 的产率情况.可以看出,在 N_2 气氛下,快速升温时 CH_4 的产率均高于程序升温时的情况,但煤种不同 CH_4 的产率增幅也不同.在 CO_2 气氛下,升温速率对 CH_4 产率的影响与 N_2 气氛下的规律相近,即在快速升温条件下,神木煤无论是在 N_2 还是在 CO_2 气氛中对 CH_4 产率的增幅均远大于其他煤种,其原因还有待进一步研究,初步认为是由煤中矿物质的催化作用引起的.

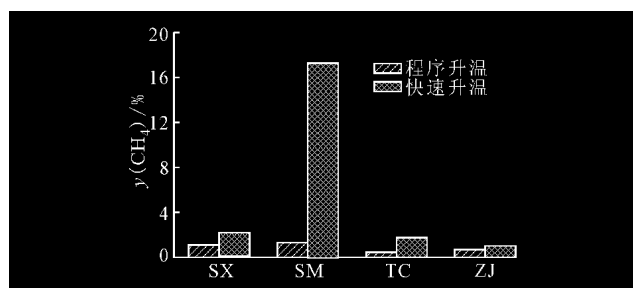


图4 加热速率对 CH_4 产率的影响

从图 5 中可以看出,在 N_2 气氛下无论煤种如何,程序升温条件下 CO 的产率均大于快速升温的情况.在 CO_2 气氛下升温速率对 CO 产率的影响与 N_2 气氛下的结果相同,说明程序升温有助于 CO 的

产生.

从图 6 中可以看出,除了铜川煤外,程序升温下 HCN 的产率均高于快速升温的情况(与 CO_2 气氛下的实验结果相近).从图 7 中可以看到,在 N_2 气氛下,快速升温时的 NO 产率比程序升温时高.在 CO_2 气氛下,除神木煤外,快速升温时 NO 的产率比程序升温时的值低,说明气氛对 NO 产率的影响比升温速率的影响大.由图 7 还可以看出,煤种对 NO 的生成也有重要的影响.

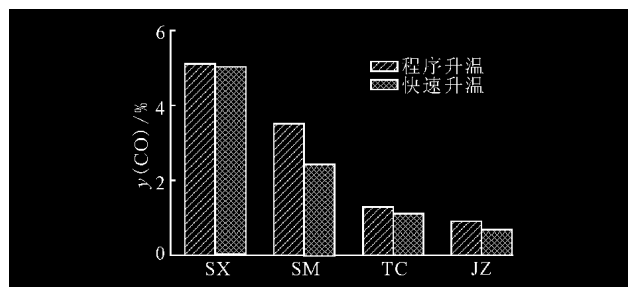


图5 N_2 气氛下加热速率对 CO 产率的影响

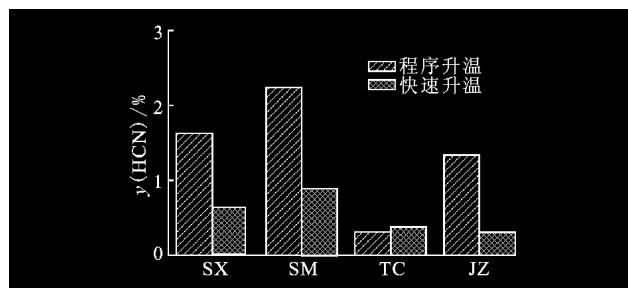
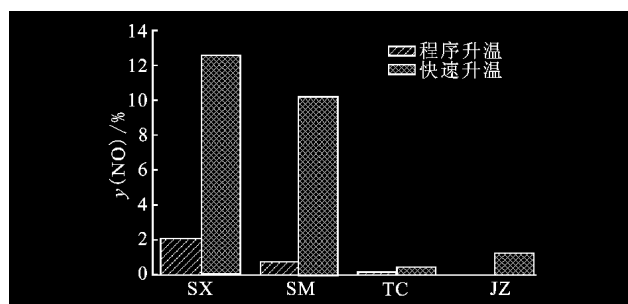
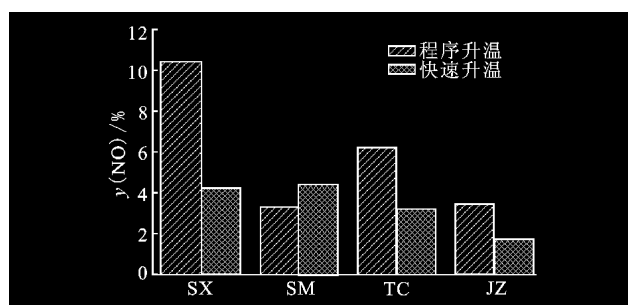


图6 N_2 气氛下加热速率对 HCN 产率的影响



(a) N_2 气氛



(b) CO_2 气氛

图7 加热速率对 NO 产率的影响

3 结 论

利用傅里叶红外气体分析设备,在自制的固定床反应器上实验研究了制气气氛、氧含量以及升温速率等因素对再燃用煤还原气体生成特性的影响,得到的主要结论如下.

(1)神木煤在 N_2 和 CO_2 气氛下受热生成的还原气体主要有 CO 、 CH_4 和 HCN ,而 CO_2 气氛则有利于原料煤中的 C 更多地转化 CO . N_2 和 CO_2 气氛下 CH_4 的生成特性相近且生成量也相近, O_2 的存在使 CO 开始形成的温度和产率大幅降低,也降低了 CH_4 开始生成的温度和产率. O_2 使得 HCN 开始生成的温度大幅度降低,当 $w(O_2)$ 在 6% 时, HCN 的产率增加明显.

(2)升温速率对再燃用煤还原气体的生成有着重要的影响.实验过程中,无论是在 N_2 还是在 CO_2 气氛下,快速升温时 CH_4 的产率均高于程序升温时的值,而 CO 的产率均小于程序升温时的值.升温速率对 HCN 的影响与煤种有关,除铜川煤外,快速升温时 HCN 的产率均比程序升温时低.

参考文献:

- [1] SHEN Boxing, YAO Qiang, XU Xuchang. Kinetic model for natural gas reburning [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85 (11): 1301-1315.
- [2] XU H, SMOOT L D, HILL S C. Computational model for NO_x reduction by advanced reburning [J]. Energy and Fuels, 1999, 13(2): 411-420.
- [3] MCCAHEY S, MCMULLAN J T, WILLIAMS B C. Techno-economic analysis of NO_x reduction technologies in p. f. boilers [J]. Fuel, 1999, 78 (14): 1771-1778.
- [4] BURCH T E, TILLMAN F R, CHEN Weiyin, et al. Partitioning of nitrogenous species in the fuel-rich stage of reburning [J]. Energy and Fuels, 1999, 5 (2): 231-237.
- [5] AARNA I, SUUBERG E M. The role of carbon monoxide in the NO -carbon reaction [J]. Energy and Fuels, 1999, 13(6): 1145-1153.
- [6] CHAN L K, SAROFIM A F, BEER J M. Kinetics of the NO -carbon reaction at fluidized bed combustor conditions [J]. Combustion and Flame, 1983, 52 (1): 37-45.

(编辑 管咏梅 荆树蓉)